



Evolution des systèmes solide-solide. Synthèse du métatitanate de baryum

Michel Cournil

► To cite this version:

Michel Cournil. Evolution des systèmes solide-solide. Synthèse du métatitanate de baryum. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 1980. Français. NNT: . tel-00880005

HAL Id: tel-00880005

<https://theses.hal.science/tel-00880005>

Submitted on 5 Nov 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE
SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
DE GRENOBLE
L'INSTITUT
NATIONAL POLYTECHNIQUE

pour obtenir

Le Grade De DOCTEUR D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel COURNIL

*Ingenieur Civil des Mines
Agrégé de l'Université*

EVOLUTION DES SYSTEMES SOLIDE-SOLIDE SYNTHESE DU METATITANATE DE BARYUM

Soutenue le 12 Mai 1980 devant la Commission d'Examen

JURY

Monsieur M. BILLY

Président

Messieurs J. BESSON

B. COTTIN

M. SOUSTELLE

G. THOMAS

Madame G. WATELLE-MARION

Examinateurs

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE
SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
DE GRENOBLE

L'INSTITUT
NATIONAL POLYTECHNIQUE

pour obtenir

Le Grade De DOCTEUR D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel COURNIL

*Ingénieur Civil des Mines
Agrégé de l'Université*

EVOLUTION DES SYSTEMES SOLIDE-SOLIDE SYNTHESE DU METATITANATE DE BARYUM

Soutenue le 12 Mai 1980 devant la Commission d'Examen

JURY

Monsieur M. BILLY

Président

Messieurs J. BESSON

B. COTTIN

M. SOUSTELLE

G. THOMAS

Madame G. WATELLE-MARION

} *Examineurs*

Monsieur Gabriel CAU : Président

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. AMBLARD Pierre	Clinique de dermatologie
AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
ARNAUD Paul	Chimie
ARVIEU Robert	I.S.N.
AUBERT Guy	Physique
AYANT Yves	Physique approfondie
Mme BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM. BARBIER Jean-Claude	Physique Expérimentale
BARBIER Reynold	Géologie appliquée
BARJON Robert	Physique nucléaire
BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
BARRA Jean-René	Statistiques
BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale A
BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
BELORIZKY Elie	Physique
BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM. BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
BEZES Henri	Clinique chirurgicale et Traumatologie
BILLET Jean	Géographie
BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
BONNET Jean-Louis	Clinique Ophtalmologique
BONNET-EYMARD Joseph	Clinique Hépatogastro-entérologique
Mme BONNIER Jeanne-Marie	Chimie générale
MM. BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
BOUTET DE MONVEL Louis	Mathématiques Pures
BRAVARD Yves	Géographie
CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique

MM. CALAS François
CARLIER Georges
CARRAZ Gilbert
CAU Gabriel
CAUQUIS Georges
CHARACHON Robert
CHATEAU Robert
CHIBON Pierre
COEUR André
COUDERC Pierre
CRABBÉ Pierre
DEBELMAS Jacques
DEGRANGE Charles
DELORMAS Pierre
DEPORTES Charles
DESRE Pierre
DODU Jacques
DOLIQUE Jean-Michel
DREYFUS Bernard
DUCROS Pierre
FONTAINE Jean-Marc
GAGNAIRE Didier
GALVANI Octave
GASTINEL Noël
GAVEND Michel
GEINDRE Michel
GERBER Robert
GERMAIN Jean-Pierre
GIRAUD Pierre
JANIN Bernard
JOLY Jean-René
KAHANE André
KLEIN Joseph
KOSZUL Jean-Louis
KRAVTCHENKO Julien
LACAZE Albert
LACHARME Jean
Mme LAJZEROWICZ Janine
MM. LAJZEROWICZ Joseph
LATREILLE René

Anatomie
Biologie végétale
Biologie animale et pharmacodynamie
Médecine légale et toxicologie
Chimie organique
Clinique Oto-rhino-laryngologique
Clinique de neurologie
Biologie animale
Pharmacie chimique et chimie analytique
Anatomie pathologique
C.E.R.M.O.
Géologie générale
Zoologie
Pneumophtisiologie
Chimie minérale
Métallurgie
Mécanique appliquée (IUT I)
Physique des plasmas
Thermodynamique
Cristallographie
Maths Pures
Chimie Physique
Mathématiques pures
Analyse numérique
Pharmacologie
Electroradiologie
Mathématiques pures
Mécanique
Géologie
Géographie
Mathématiques pures
Physique générale
Mathématiques pures
Mathématiques pures
Mécanique
Thermodynamique
Biologie végétale
Physique
Physique
Chirurgie générale

MM. LATURAZE Jean	Biochimie Pharmaceutique	MM. VERAINE André	Biophysique
LAURENT Pierre-Jean	Mathématiques appliquées	VEYRET Paul	Géographie
LE ROY Philippe	Mécanique (IUT I)	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
LLIBOUTRY Louis	Géophysique		
LOISEAUX Jean-Marie	Sciences nucléaires	<u>PROFESSEURS ASSOCIES</u>	
LONGUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire - I.S.N.	MM. GREENE Richard	Basses Températures
LOUP Jean	Géographie	ROTH Walter	Cristallographie
Mlle LUTZ Elisabeth	Mathématiques pures	SZYMANSKI Zdzislaw	Institut des Sciences Nucléaires
MM. MALINAS Yves	Clinique obstétricale		
MARTIN-NOEL Pierre	Clinique cardiologique	<u>PROFESSEURS SANS CHAINE</u>	
MAYNARD Roger	Physique du solide	Mlle AGNIUS-DELOD Claudine	Physique pharmaceutique
MAZARE Yves	Clinique Médicale A	ALARY Josette	Chimie analytique
MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie	MM. ARMAND Gilbert	Géographie
MICOUD Max	Clinique Maladies infectieuses	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
MOURIQUAND Claude	Histologie	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
MOUSSA André	Chimie nucléaire	BILLET Jean	Géographie
NEGRE Robert	Mécanique	BOUCHET Yves	Anatomie
NOZIERES Philippe	Spectrométrie Physique	BRUGEL Lucien	Energétique (IUT T)
OZENDA Paul	Botanique	BUISSON Roger	Physique (IUT I)
PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques pures	BUTEL Jean	Orthopédie
PERAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique	CHARDON Michel	Géographie
PERRET Jean	Sémiologie Médicale (Neurologie)	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
RACHAIL Michel	Clinique Médicale B	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
RASSAT André	Chimie systématique	CONTE René	Physique (IUT I)
RENARD Michel	Thermodynamique	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
REVOL Michel	Urologie	DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
Mme RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire	GAUTRON René	Chimie
MM. DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-Chirurgie	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
SARRAZIN Roger	Clinique chirurgicale B	GLENAT René	Chimie organique
SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
SENGEL Philippe	Zoologie	HACQUES Gérard	Calcul numérique
SIBILLE Robert	Construction mécanique (IUT I)	HOLLARD Daniel	Hématologie
SOUTIF Michel	Physique générale	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
TANCHE Maurice	Physiologie	IDELMAN Simon	Physiologie animale
VAILLANT François	Zoologie	JALBERT Pierre	Histologie
VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire	JUMIEN Pierre	Mathématiques appliquées
VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées		
VAUQUOIS Bernard	Mathématiques appliquées		
Mme VERAINE Alice	Pharmacie galénique		

Mme KAHANE Josette	Physique	MM. CHERADAME Hervé	Chimie papetière (EFP)
MM. KRAKOWIACK Sacha	Mathématiques appliquées	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquées (EFP)
KUHN Gérard	Physique (IUT I)	COHEN Henri	Mathématiques pures
LIU DUC Cuong	Chimie organique - Pharmacie	COLIN DE VERDIERE Yves	Maths pures
MACHE Régis	Physiologie végétale	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
MARECHAL Jean	Mécanique (IUT)	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
MICHOULIER Jean	Physique (IUT I)	COULOMB Max	Radiologie
Mme MINIER Colette	Physique (IUT I)	CROUZET Guy	Radiologie
MM. PELMONT Jean	Biochimie	CYROT Michel	Physique du solide
PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et Minéralogie	DENIS Bernard	Cardiologie
PFISTER Jean-Claude	Physique du solide	DOUCE Roland	Physiologie végétale
Mlle PIERY Yvette	Physiologie Animale	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
MM. RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.	Mme ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
REBECQ Jacques	Biologie (CUS)	MM. FAURE Jacques	Médecine légale
REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale	FAURE Gilbert	Urologie
RICHARD Lucien	Biologie végétale	FLOYRAC Roger	Biophysique
SARROT-REYNAULD Jean	Géologie	FOURNET Jacques	Hépto-gastro-entérologie
SIROT Louis	Chirurgie générale	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
Mme SOUTIF Jeanne	Physique générale	GIDON Maurice	Géologie
MM. STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie	GROS Yves	Physique (IUT I)
VIALON Pierre	Géologie	GUIDICELLI Henri	Chirurgie générale
		GUIGNIER Michel	Thérapeutique
		GUITTON Jacques	Chimie
		HICTER Pierre	Chimie
		JALBERT Pierre	Histologie
		JUNIEN-LAVILLAVROY Claude	O.R.L.
		KOLODIE Lucien	Hématologie
		LE NOC Pierre	Bactériologie-virologie
		MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
		MALLION Jean-Michel	Médecine du travail
		MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
		MASSOT Christian	Médecine interne
		NEMOZ Alain	Thermodynamique
		NOUGARET Marcel	Automatique (IUT I)
		OUDET Bruno	M.I.A.G.
		PARAMELLE Bernard	Pneumologie
		PEFFEN René	Métallurgie (IUT I)
		PERRAUD Robert	Chimie (IUT I)
		PERRIER Guy	Géophysique-Glaciologie
<u>MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES</u>			
MM. ARMAND Yves	Chimie (IUT I)		
AURIAULT Jean-Louis	Mécanique (IUT I)		
BACHELOT Yvan	Endocrinologie		
BARGE Michel	Neuro-chirurgie		
BEGUIN Claude	Chimie organique		
BENABID Alim-Louis	Médecine et chirurgie expérimentales		
Mme BERIEL Hélène	Pharmacodynamie		
MM. BOITET Christian	Mathématiques appliquées		
BOST Michel	Pédiatrie		
BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes		
Mme BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)		
MM. BERNARD Pierre	Gynécologie		
CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale		
CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse		

MM. PRELIP Xavier	Rhumatologie
RACINET Claude	Gynécologie et Obstétrique
RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
RAPHAEL Bernard	Stomatologie
Mme RENAUDET Jacqueline	Bactériologie (Pharmacie)
MM. ROBERT Jean-Bernard	Chimie-Physique
SAKAROVITCH Michel	Maths appliquées
SCHAERER René	Cancérologie
Mme SEIGLE-MURANDI Françoise	Cryptogamie
MM. STOEBSER Pierre	Anatomie Pathologie
STUTZ Pierre	Mécanique
VROUSOS Constantin	Radiologie

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE

M. SIDNEY Stuart	Mathématiques pures
------------------	---------------------

MAITRE DE CONFERENCES DELEGUE

M. ROCHAT Jacques	Hygiène et Hydrologie (Pharmacie)
-------------------	-----------------------------------

PERSONNALITES HABILITEES PAR LE CONSEIL SCIENTIFIQUE DE L'U.S.M.G. A ETRE

DIRECTEURS DE THESE :

MM. BELAKHOVSKY Michel	CENG.DRF/Chimie physique nucléaire
BIAREZ Jean-Pierre	Professeur Mécanique
BOEHLER Jean-Pierre	M.A. Mécanique
BOIS Philippe	Mécanique
BOLLIET Louis	Prof.USS IUT II Informatique
BOURRET Alain	CENG-DRF/Physique solide
BRODEAU François	Prof.USS Maths appliquées
CHAMBEROD André	CENG/DRF/Physique solide
CHAMBRON William	CENG/DRF/Physique solide
CHAPPERT Jacques	CENG/DRF/Chimie physique nucléaire
Mme CHATELIN Françoise	Prof.USS Maths appliquées
MM. COURT Jean	M.A. Chimie générale
DELAYE Jean-Marc	CENG

MM. DESCLAUX Jean-Paul
DOMINGO Luna
DUC-JACQUET Marc
DUFRESNOY Alain
GIROUD Jean-Pierre
HERVE Alain
HILLAIRET Jacques
JORRAND Philippe
KLEITZ Michel
Mme LEJEUNE-JALABERT Monique
MM. LEMOINE Marcel
LETOURNEUR Jean
LIGEON Emile
MAISONNEUVE Bernard
MONDARON Paul
MOSER Pierre
PECCOUD François
PERETTO Pierre
PIERRE Jean-Louis
PHAM DINH Tuan
POGGI André
RINAUDO Jean
ROBERT Raoul
ROMIER Guy
ROSSAT-MIGNOD Jean
ROUAULT Jacques
SAXOD Raymond
SOUQUET Jean-Louis
SUSCILLON Michel
TANE Michel
TEOULE Robert
VALLON Michel
VILLAIN J.
VIVIAN Robert
Mme ZOLL

CENG/DRF/Chimie physique nucléaire
Maths pures
M.C.USS Maths appliquées
Maths pures
M.A. Mécanique
CENG/DRF/R.M.N.
CENG/DRF/Physique solide
M.R. CNRS Maths appliquées
Maître rech.CNRS ENSEEG
Maths pures
Géologie Alpine LA 69
Prof.Hon. Ecole mines Saint Etienne (IRCM)
CENG/DRF/Physique solide
M.C.USS Maths appliquées
M.A. Zoologie
CENG/DRF/Physique solide
M.C. USS Maths appliquées
CENG/DRF/Chimie physique nucléaire
M.A. Chimie
Attaché rech. MATHS appliquées
Ingénieur CNRS Géophysique
M.A. Chimie générale
Maths appliquées
Prof. USS Maths appliquées
CENG/DRF/Diffraction neutronique
M.C. USS Maths appliquées
M.A. Zoologie
M.A. Chimie ENSEEG
CENG/DRF/Hématologie
Chimie
CENG/Radiobiologie
M.A. Géophysique
CENG/DRF/Diffraction neutronique
M.A. Géographie
Pharmacie DIJON (matière médicale)

Fait à Saint Martin d'Hères en novembre 1978

Président : M. Philippe TRAYNARD

Vice-Présidents : M. Georges LESPINARD
M. René PAUTHENET

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

MM ANCEAU François	Informatique fondamentale et appliquée
BENOIT Jean	Radioélectricité
BESSON Jean	Chimie Minérale
BLIMAN Samuel	Electronique
BLOCH Daniel	Physique du Solide - Cristallographie
BOIS Philippe	Mécanique
BONNETAIN Lucien	Génie Chimique
BONNIER Etienne	Métallurgie
BOUVARD Maurice	Génie Mécanique
BRISSONNEAU Pierre	Physique des Matériaux
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
CHARTIER Germain	Electronique
CHERADAME Hervé	Chimie Physique Macromoléculaires
Mme CHERUY Arlette	Automatique
CHIAVERINA Jean	Biologie, biochimie, agronomie
COHEN Joseph	Electronique
COUMES André	Electronique
DURAND Francis	Métallurgie
DURAND Jean-Louis	Physique Nucléaire et Corpusculaire
FELICI Noël	Electrotechnique
FOULARD Claude	Automatique
GUYOT Pierre	Métallurgie Physique
IVANES Marcel	Electrotechnique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide - Cristallographie
LACOUME Jean-Louis	Géophysique - Traitement du Signal
LANCIA Roland	Electronique - Automatique
LESIEUR Marcel	Mécanique
LESPINARD Georges	Mécanique
LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire Corpusculaire
MOREAU René	Mécanique
MORET Roger	Physique Nucléaire Corpusculaire
PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHENET René	Physique du Solide - Cristallographie
PERRET René	Automatique
PERRET Robert	Electrotechnique
PIAU Jean-Michel	Mécanique
PIERRARD Jean-Marie	Mécanique
POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
POUPOT Christian	Electronique - Automatique
RAMEAU Jean-Jacques	
ROBERT André	Chimie Appliquée et des matériaux
ROBERT François	Analyse numérique
SABONNADIÈRE Jean-Claude	Electrotechnique

.../...

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

Mme SAUCIER Gabrielle	Informatique fondamentale et appliquée
M SOHM Jean-Claude	Chimie Physique
Mme SCHLENKER Claire	Physique du Solide - Cristallographie
MM TRAYNARD Philippe	Chimie - Physique
VEILLON Gérard	Informatique fondamentale et appliquée
ZADWORNY François	Electronique

CHERCHEURS DU C.N.R.S. (Directeur et Maîtres de Recherche)

M FRUCHART Robert	Directeur de Recherche
MM ANSARA Ibrahim	Maître de Recherche
BRONOEL Guy	Maître de Recherche
CARRE René	Maître de Recherche
DAVID René	Maître de Recherche
DRIOLE Jean	Maître de Recherche
KAMARINOS Georges	Maître de Recherche
KLEITZ Michel	Maître de Recherche
LANDAU Ioan-Doré	Maître de Recherche
MERMET Jean	Maître de Recherche
MUNIER Jacques	Maître de Recherche

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche (Décision du Conseil Scientifique)

E.N.S.E.E.G.

MM ALLIBERT Michel
BERNARD Claude
CAILLET Marcel
Mme CHATILLON Catherine
COULON Michel
HAMMOU Abdelkader
JOUD Jean-Charles
RAVAINE Denis
SAINFORT
SARRAZIN Pierre
SOUQUET Jean-Louis
TOUZAIN Philippe
URBAIN Georges

C.E.N.G.

Laboratoire des Ultra-Réfractaires
ODEILLO

E.N.S.M.S.E.

MM BISCONDI Michel
BOOS Jean-Yves
GUILHOT Bernard
KOBILANSKI André
LALAUZE René
LANCELOT Francis
LE COZE Jean
LESBATS Pierre
SOUSTELLE Michel
THEVENOT François

.../...

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

THOMAS Gérard
TRAN MINH Canh
DRIVER Julian
RIEU Jean

E.N.S.E.R.G.

MM BOREL Joseph
CHEHIKIAN Alain
VIKTOROVITCH Pierre

E.N.S.I.E.G.

MM BORNARD Guy
DESCHIZEAUX Pierre
GLANGEAUD François
JAUSSAUD Pierre
Mme JOURDAIN Geneviève
MM LEJEUNE Gérard
PERARD Jacques

E.N.S.H.G.

M DELHAYE Jean-Marc

E.N.S.I.M.A.G.

MM COURTIN Jacques
LATOMBE Jean-Claude
LUCAS Michel
VERDILLON André

*
* *
*

A mes parents

à Agnès et Claire

Ce mémoire rend compte d'un travail effectué dans le laboratoire de Chimie Physique du Solide de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Je remercie vivement son animateur Monsieur le Professeur SOUSTELLE pour l'accueil bienveillant qu'il m'y a réservé et pour la confiance et la sollicitude qu'il a toujours témoignées à mon égard.

Je tiens à faire part de ma reconnaissance à Monsieur Gérard THOMAS pour l'aide précieuse qu'il m'a toujours apportée et pour le dynamisme et l'ouverture d'esprit avec lesquels il a dirigé cette thèse.

Monsieur le Professeur BILLY me fait un grand honneur en acceptant la présidence de ce jury ; je le remercie très sincèrement de l'intérêt qu'il a plusieurs fois manifesté pour mon travail.

Toute ma gratitude s'adresse à Monsieur le Professeur BESSON et Madame le Professeur WATELLE qui ont bien voulu accepter de juger cette thèse.

Je suis très reconnaissant à Monsieur COTTIN, de la Société LAFARGE, de l'attention qu'il a bien voulu apporter à cette étude, en participant à ce jury.

Ce travail n'aurait pu s'accomplir dans de bonnes conditions sans la contribution de ceux de mes camarades chercheurs et techniciens qui ont su créer une ambiance de travail propice ; qu'ils en soient remerciés et qu'en particulier Robert BARDEL et Didier BERNACHE trouvent ici le témoignage de ma fidèle amitié.

Merci, également à tous ceux qui par leur aide, leur présence ou leur sourire m'ont aidé à mener à bien cette recherche ; ma gratitude va en premier lieu à Marie-Claude MATHAIS qui s'est acquittée avec talent et gentillesse du lourd travail de dactylographie.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE : ETUDE GENERALE DES REACTIONS SOLIDE-SOLIDE

CHAPITRE I : CARACTERES GENERAUX ET ETUDE EXPERIMENTALE DES REACTIONS SOLIDE-SOLIDE

I-1 - Classification et intérêt des réactions solide-solide

I-1-1 - Les différents types de réactions solide-solide

I-1-2 - L'intérêt industriel des réactions solide-solide

I-2 - Les principaux facteurs agissant sur les réactions solide-solide

I-2-1 - Les paramètres de configuration

I-2-1-1 - Les paramètres spécifiques à chaque réactant

I-2-1-2 - Les paramètres relatifs au mélange des deux solides

I-2-2 - Les paramètres physico-chimiques

I-3 - Les méthodes d'étude expérimentale des réactions solide-solide

I-3-1 - Les méthodes d'étude de l'évolution de la réaction

I-3-1-1 - Les méthodes de mesures continues

I-3-1-2 - Les méthodes de mesures discontinues

I-3-2 - Les méthodes d'étude du mécanisme

I-3-2-1 - Mise en évidence de la diffusion superficielle

I-3-2-2 - Mise en évidence de la diffusion en phase gazeuse

I-3-2-3 - Méthodes d'étude de la diffusion en volume

I-3-3 - Les techniques de caractérisation des solides

I-3-3-1 - Les méthodes d'étude structurale

I-3-3-2 - Les méthodes d'étude morphologique

CHAPITRE II : ETUDE THEORIQUE DES REACTIONS SOLIDE-SOLIDE

II-1 - Evolution du degré d'avancement d'une réaction solide-solide en fonction du temps

II-1-1 - Etude bibliographique des lois cinétiques théoriques proposées pour les réactions solide-solide

II-1-2 - Diffusion dans un réseau cristallin imparfait

II-1-2-1 - Hypothèses de départ

II-1-2-2 - Expression générale du flux unidimensionnel dans une couche de section S constante et d'épaisseur X

II-1-2-3 - Expression du flux dans le cas où un seul type de barrières anormales de distribution connue est présent dans la couche.

II-1-2-4 - Applications à une réaction solide-solide

II-2 - Mécanisme des réactions solide-solide

II-2-1 - Etude bibliographique et critique des modèles existants

II-2-1-1 - Création de l'interface initial

II-2-1-2 - Mécanismes de diffusion en régime permanent

II-2-1-3 - Recherche d'une théorie unitaire des réactions solide-solide

II-2-2 - Formulation théorique du mécanisme d'une réaction solide-solide - Cas de la réaction $\text{MCO}_3 + \text{PO}_2 \rightarrow \text{MPO}_3 + \text{CO}_2$

II-2-2-1 - Hypothèses

II-2-2-2 - Notations

II-2-2-3 - Formulation des mécanismes

II-2-2-3-1 - MPO_3 possède des interstitiels M

II-2-2-3-2 - MPO_3 possède des interstitiels P

II-2-2-3-3 - MPO_3 possède des lacunes cationiques M

II-2-2-3-4 - MPO_3 possède des lacunes cationiques P

II-2-2-4 - Conclusion et essai de généralisation

II-3 - Aspects théoriques du rôle de quelques paramètres morphologiques d'un mélange pulvérulent

II-3-1 - Rappels bibliographiques

II-3-1-1 - Prise en compte de la distribution granulométrique

II-3-1-2 - Evaluation du nombre de contacts entre grains

II-3-2 - Modèles théoriques conduisant au calcul de l'interface réactionnel entre deux produits A et B pulvérulents

II-3-2-1 - *Hypothèses de travail*

II-3-2-2 - *Mélange de deux constituants de granulométries voisines - Modèle n° 1*

II-3-2-3 - *Mélange de deux constituants de granulométries très différentes - Modèles n° 2a et 2b.*

DEUXIEME PARTIE : ETUDE DE LA REACTION DE SYNTHÈSE DU METATITANATE DE BARYUM

INTRODUCTION A LA DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE III : METHODES ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

III-1 - Préparation des échantillons

III-2 - Etude de la morphologie des solides et de leur mélange

III-3 - Analyse radiocristallographique

III-4 - Analyse thermogravimétrique

CHAPITRE IV : DOMAINES D'EXISTENCE DES PHASES

IV-1 - Etude bibliographique

IV-1-1 - *Le système BaO-TiO₂ à haute température*

IV-1-2 - *Le système BaCO₃-TiO₂ à basse température*

IV-2 - Variance du système BaCO₃-TiO₂ en présence d'une atmosphère gazeuse

IV-3 - Etude expérimentale des domaines de stabilité des phases en présence de diverses atmosphères gazeuses

IV-3-1 - *Protocole opératoire*

IV-3-2 - *Influence de la pression partielle d'oxygène*

IV-3-3 - *Influence de la pression partielle de dioxyde de carbone*

IV-4 - Interprétation des résultats expérimentaux et critique d'une étude thermodynamique

IV-4-1 - *Etude de la loi $P_{CO_2}(T)$*

IV-4-2 - *Etude de la loi $P_{O_2}(T)$*

IV-4-3 - *Conclusion*

CHAPITRE V - ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION $BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2$

V-1 - Influence de l'atmosphère gazeuse sur la cinétique

V-1-1 - *Influence cinétique du dioxyde de carbone*

V-1-2 - *Influence cinétique de l'oxygène*

V-1-3 - *Influence cinétique de l'azote*

V-2 - Influence des paramètres de configuration de l'échantillon

V-2-1 - Etude expérimentale

V-2-1-1 - Etat granulométrique des composants du mélange réactionnel

V-2-1-2 - Influence sur la vitesse de la réaction du broyage individuel de chaque constituant du mélange

V-2-1-3 - Influence des différents modes de préparation des échantillons de mélange équimolaire sur la vitesse de réaction

V-2-1-4 - Influence de la composition du mélange réactionnel

V-2-2 - Essai d'interprétation qualitative des résultats expérimentaux

V-2-2-1 - Influence de la granulométrie des deux constituants

V-2-2-2 - Influence de la préparation

V-2-3 - Accord des prévisions des modèles théoriques de contacts intergranulaires avec l'expérience

V-2-3-1 - Influence de la composition du mélange réactionnel

V-2-3-2 - Influence de la granulométrie des constituants du mélange réactionnel

V-2-3-3 - Influence du mode de préparation de l'échantillon

CHAPITRE VI : MECANISME DE LA REACTION $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2$

VI-1 - Loi cinétique

VI-2 - Défauts de structure du dioxyde de titane et du métatitanate de baryum

VI-2-1 - Défauts du rutile

VI-2-2 - Défauts du métatitanate de baryum

VI-3 - Formulation du mécanisme de la réaction

VI-3-1 - Données bibliographiques

VI-3-2 - Hypothèses et notations

VI-3-3 - Etapes successives du mécanisme de la réaction

VI-4 - Calcul de la vitesse de la réaction

VI-5 - Lois vitesse-pressions partielles

VI-6 - Comparaison des résultats expérimentaux et des prévisions théoriques

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Les réactions solide-solide interviennent de façon déterminante dans de nombreuses synthèses industrielles.

Leur étude expérimentale et théorique est donc à ce titre amplement justifiée.

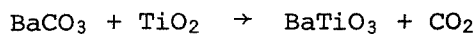
Bien que, depuis longtemps, un nombre important de travaux leur aient été consacrés, beaucoup d'inconnues subsistent à leur sujet.

Le premier but de ce travail est d'arriver à une vision synthétique de ce type de réactions à partir de la bibliographie disponible, de dégager les caractères communs aux réactions solide-solide et d'en déduire les méthodes les mieux adaptées à leur étude expérimentale et à l'approche théorique du problème.

Le deuxième but est d'appliquer ces résultats généraux à une réaction particulière et de l'étudier de façon approfondie.

C'est pourquoi ce mémoire comprendra deux grandes parties :

Dans une première partie générale, nous nous intéresserons à l'ensemble des réactions solide-solide ; dans la seconde partie, nous étudierons en détail la réaction de synthèse du trioxotitanate IV de baryum, couramment nommé métatitanate de baryum :



La première partie est elle-même scindée en deux chapitres :

Le premier chapitre rappelle les applications des réactions solide-solide et fait le point sur les études expérimentales qui leur sont consacrées ; les différentes méthodes et techniques utilisées sont passées en revue ; les paramètres d'étude sont classés en deux groupes, d'une part, les paramètres physicochimiques essentiels pour analyser le mécanisme intime de la réaction, d'autre part, les paramètres de configuration, caractéristiques de la morphologie des différents solides et de la préparation du milieu réactionnel. Cette classification sera conservée tout au long de la présente étude.

Dans le deuxième chapitre, après un rappel critique de la littérature concernant les aspects théoriques des réactions solide-solide, nous développerons les trois thèmes suivants :

- . Etude et comparaison des lois cinétiques complétées par un modèle original de diffusion à l'état solide.

- . Essai de compréhension du mécanisme de ces réactions ; celui-ci se heurte à la relative pauvreté des études théoriques existantes ; notre effort de synthèse s'est porté principalement sur les réactions de formation de spinelles et les systèmes composés d'un carbonate et d'un oxyde métallique, pour lesquels est proposé un modèle théorique fondé sur les défauts de structure des différents solides. Ce modèle met en évidence les données nécessaires à l'interprétation des réactions solide-solide.

- . Modélisation des contacts intergranulaires dans un mélange réactionnel pulvérulent ; ceci permet de prévoir de façon théorique l'influence sur la réaction des divers paramètres de configuration.

- Dans la deuxième partie de ce mémoire nous montrerons d'abord l'intérêt de la réaction particulière envisagée et présenterons les grandes lignes de l'étude expérimentale qui lui est consacrée (chapitre III).

Au cours du quatrième chapitre nous préciserons les limites d'une étude thermodynamique de la réaction et les domaines d'existence des différentes phases en présence.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude expérimentale de la réaction ; les influences sur la cinétique réactionnelle des paramètres physicochimiques (essentiellement les pressions partielles de différents gaz) et des paramètres de configuration sont tout à tour étudiées.

Le sixième chapitre, enfin, a pour but de confronter les résultats de notre étude expérimentale aux prévisions théoriques du deuxième chapitre et d'en déduire un modèle pour le mécanisme de la réaction.

PREMIERE PARTIE

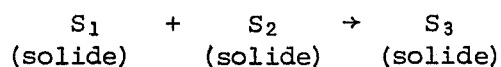
ETUDE GENERALE DES REACTIONS SOLIDE-SOLIDE

- CHAPITRE 1 -

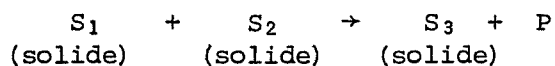
CARACTERES GENERAUX ET ETUDE EXPERIMENTALE DES REACTIONS SOLIDE-SOLIDE

I-1 - CLASSIFICATION ET INTERET DES REACTIONS SOLIDE-SOLIDE

On désigne par le terme général de réaction solide-solide toute réaction dont l'écriture chimique globale se met sous la forme :



ou bien :



où les composés S_1 , S_2 , S_3 sont des corps solides et le produit P est un solide ou un gaz.

Le domaine recouvert par de telles réactions est extrêmement vaste et varié, car, nombreux sont les composés susceptibles de réagir entre eux à l'état solide ou d'être obtenus par une réaction solide-solide.

Les réactants S_1 et S_2 peuvent être des oxydes, des halogénures, des carbonates, des sulfures métalliques et même des composés ternaires.

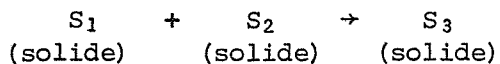
Le produit S_3 de la réaction est souvent un composé ternaire (oxyde ou sel double).

Devant cette grande diversité, une classification de ces réactions s'impose.

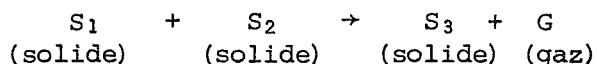
I-1-1 - LES DIFFERENTS TYPES DE REACTIONS SOLIDE-SOLIDE

La tradition veut que l'on distingue deux grands types de réactions (1, 2) :

- les réactions d'addition qui s'écrivent :



ou bien :

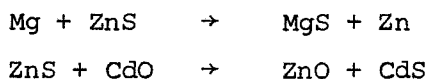


Parmi ces réactions, nous mentionnerons particulièrement :

- . les réactions de formation de spinelles : AB_2O_4
où A est un métal divalent et B un métal trivalent.
- . les réactions de formation de silicates : $MSiO_3$, M_2SiO_4 , ...
- . les réactions de formation de titanates : $MTiO_3$, M_2TiO_4 , ...
- . pour mémoire, les réactions entre halogénures métalliques qui furent parmi les premières réactions solide-solide étudiées systématiquement (3, 4).

- les réactions d'échange qui s'écrivent :

$A + BC \rightarrow AB + C$ ou bien $AB + CD \rightarrow AD + BC$ (réaction de double décomposition), par exemple :



Les réactions d'échange sont souvent utilisées pour des purifications à l'état solide dans l'industrie métallurgique (5, 1).

I-1-2 - L'INTERET INDUSTRIEL DES REACTIONS SOLIDE-SOLIDE

Les réactions solide-solide interviennent dans la préparation d'une foule de matériaux couramment utilisés dont les principaux sont (5, 6) :

- les céramiques à caractère isolant ou réfractaire, employées comme constituants principaux des revêtements des fours et des creusets ; leur fabrication fait intervenir des réactions souvent mal connues entre produits, la plupart du temps naturels, à base de silice, d'alumine, magnésie, zircone ou chromite.

- les matériaux spécifiques à la technologie des télécommunications, de l'informatique et de l'électronique en général ; ils sont choisis en fonction de certaines propriétés physiques intéressantes telles que :

- . leur caractère ferro ou ferrimagnétique (ferrites et autres spinelles).
- . leur caractère ferro ou piézoélectrique (titanates).
- . leurs qualités de diélectrique (silicates, titanates).
- . leur sensibilité aux variations de température (thermistances au titanate).

- les ciments : ces liants hydrauliques sont obtenus par réaction entre la silice et la calcite (ciments Portland), ou bien pour les ciments alumineux, par réaction entre l'alumine et la calcite.

I-2 - LES PRINCIPAUX FACTEURS AGISSANT SUR LES REACTIONS SOLIDE-SOLIDE

La vitesse d'une réaction solide-solide est tributaire d'un très grand nombre de paramètres dont la plupart peuvent être classés en deux groupes :

- le premier groupe comprend les facteurs de configuration de chaque constituant de l'échantillon réactionnel et également de l'échantillon considéré globalement. Ces facteurs morphologiques déterminent avant tout l'étendue de l'interface réactionnel ; leur action ne se fait en principe pas sentir au niveau de chaque domaine élémentaire où se déroule la réaction, c'est-à-dire la zone de contact entre deux grains de nature différente.

- le deuxième groupe comprend les paramètres qui, sans avoir d'action sur la grandeur de l'interface, interviennent au niveau de chacun des petits domaines réactionnels, en jouant sur le potentiel chimique des différentes espèces. On les appellera paramètres "physico-chimiques" ; leur action sera étudiée à interface initial constant.

I-2-1 - LES PARAMETRES DE CONFIGURATION

Il faut établir une distinction entre les paramètres spécifiques à chaque réactant et ceux qui se rapportent à l'échantillon réactionnel, mélange de ces deux composés.

I-2-1-1- LES PARAMETRES SPECIFIQUES A CHAQUE REACTANT

Ce sont essentiellement les facteurs qui ont une influence sur la granularité de chaque composé ; comme un grain est caractérisé par sa forme, ses dimensions, son état de surface, son état cristallin, sa texture interne, des études systématiques ont été menées sur les paramètres suivants :

- l'"histoire" du composé : son mode de préparation, les différents traitements thermiques qu'il a subis, ... etc.
- les différents types, la durée et les conditions de broyage qui ont fixé son état granulométrique (7).

I-2-1-2 - LES PARAMETRES RELATIFS AU MELANGE DES DEUX SOLIDES

a) les méthodes d'obtention du mélange

On peut préparer un mélange de deux poudres de plusieurs manières. Il existe des méthodes relativement douces qui gardent intactes la granulométrie des deux composés : dans la première, on opère par agitation modérée d'un récipient contenant les deux produits secs, dans la seconde, on opère sur une suspension du mélange dans un solvant inerte éliminé ultérieurement.

On peut également employer des méthodes plus efficaces qui toutefois ont un effet de broyage sur les grains; il peut s'agir par exemple de l'utilisation d'un broyeur comme malaxeur, mais dans des conditions plus douces que lors d'un simple broyage.

Le mélange peut se faire à sec ou comporter un mouillage préalable des produits pour assurer une homogénéité et une cohésion plus grandes à l'ensemble, comme cela se fait couramment dans les malaxeurs industriels (5, 8, 9).

b) la durée de l'opération de mélange (10)

c) la compacité du mélange

On peut en effet mettre les échantillons sous la forme de pastilles en les soumettant à une pression plus ou moins grande. Ce dernier facteur a également une influence sur la réaction (7).

d) la composition du mélange

Selon les proportions relatives des deux constituants, la vitesse de la réaction peut varier (7, 11, 12, 13), mais également la nature des produits formés (14, 15, 16).

I-2-2 - LES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES

Par définition, il s'agit de paramètres qui ont une influence sur les différents potentiels chimiques.

On sait que le potentiel chimique μ_i d'un constituant i d'une phase s'écrit :

$$\mu_i = \mu_{i(P,T)}^* + RT \log a_i,$$

où P et T sont la pression et la température, a_i l'activité du constituant i (fonction de P, T et la composition de la phase), $\mu_{i(P,T)}^*$ le potentiel chimique de référence de ce constituant.

Les paramètres physico-chimiques à prendre en compte sont donc tout naturellement : la température, les caractéristiques de la phase gazeuse (pression, composition), la composition des phases solides (pureté).

- *la température* : son influence est fréquemment étudiée sur la nature des produits obtenus (influence thermodynamique) et sur la vitesse de la réaction (phénomène d'activation).

- *les caractéristiques de la phase gazeuse* : dans le domaine des réactions accompagnées d'un dégagement gazeux, différents travaux ont mis en évidence l'influence du gaz de la réaction sur la stabilité des diverses phases (facteur thermodynamique) et sur la vitesse des réactions (facteur cinétique) (17, 18).

Par contre, dans l'étude des réactions sans dégagement de gaz, les caractéristiques de la phase gazeuse sont rarement considérées comme des paramètres importants ; certains auteurs ont montré pourtant que la nature de l'atmosphère gazeuse a des effets sur la cinétique et le mécanisme de formation de certains oxydes doubles (19, 20, 21).

- *la pureté des différents solides* : on peut mener de deux manières l'étude de l'influence des impuretés sur une réaction solide-solide :

- . soit, en incorporant par un traitement thermique préalable, l'impureté au réseau d'un des réactants (dopage) (22).
- . soit, en faisant intervenir cette impureté comme un troisième constituant du mélange (23).

Les deux études ont été menées sur la même réaction de formation d'aluminate de nickel, les impuretés étant des cations divalents incorporés ou non au réseau d'alumine. On assiste, soit à une accélération, soit à un ralentissement de la réaction selon la nature des cations.

Nous allons voir maintenant comment peut être menée l'étude de l'influence de tous ces paramètres sur une réaction solide-solide.

I-3 - LES METHODES D'ETUDE EXPERIMENTALE DES REACTIONS SOLIDE-SOLIDE

L'étude expérimentale d'une réaction solide-solide doit apporter des indications sur plusieurs points ; elle doit préciser les caractéristiques des produits mis en jeu, les conditions dans lesquelles cette réaction est possible, l'évolution de cette réaction en fonction du temps et de certains paramètres, enfin le mécanisme de cette réaction.

Les techniques employées répondent de façon plus ou moins directe à ces problèmes et sont plus ou moins adaptées au type de réaction étudiée ; ce sont pour la plupart des techniques classiques utilisées en chimie physique de l'état solide en général. Selon la nature des informations qu'elles apportent, nous les avons réparties en plusieurs groupes.

1-3-1 - LES METHODES D'ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA REACTION

Elles permettent de mesurer une grandeur liée plus ou moins directement au degré d'avancement de la réaction.

I-3-1-1 - LES METHODES DE MESURES CONTINUES

- *l'analyse thermogravimétrique (A.T.G.) :*

Cette méthode est surtout utilisée lorsque le bilan global de la réaction fait apparaître l'intervention directe d'un gaz consommé ou émis par la réaction ; par exemple :



On enregistre alors en continu la variation de masse d'un échantillon, le plus souvent, à l'état de mélange pulvérulent. Si un régime cinétique quasi-stationnaire s'établit, le degré d'avancement est proportionnel à cette variation de masse. Par sa sensibilité et son absence d'inertie, l'A.T.G. est une technique bien adaptée à l'étude des réactions solide-solide avec dégagement gazeux. Mais, elle peut quelquefois être employée avec profit pour suivre certaines réactions qui, à priori, ne devraient mettre en jeu que des composés solides (26). En effet, en l'absence de régime quasi-stationnaire, l'intervention transitoire d'un gaz au cours de la réaction se traduit dans certains cas par une variation temporaire de masse détectable en A.T.G.

- *la dilatométrie :*

Cette technique s'applique à toute réaction mettant en jeu une variation de volume de l'échantillon, ce qui est généralement le cas des réactions solide-solide.

Les variations de longueur de l'échantillon sont enregistrées en continu et reliées au degré d'avancement ; mais cette corrélation n'est pas toujours simple, car l'évolution des dimensions de cet échantillon n'est pas seulement imputable aux réactions chimiques dont il est le siège, mais également aux phénomènes de frittage de ses différents constituants.

C'est la raison pour laquelle, à notre connaissance, la dilatométrie est rarement utilisée lors d'études expérimentales précises de réactions solide-solide, alors qu'elle est un moyen de contrôle qualitatif très répandu dans l'industrie des céramiques (6).

- les mesures de conductivité électrique :

Au cours d'une réaction, l'apparition et la disparition simultanées de phases solides se traduisent par une modification de la conductivité électrique globale de l'échantillon. Mais, la corrélation avec le degré d'avancement est très difficile à établir, et l'on se heurte de toutes façons à des difficultés inhérentes à la méthode, telles que l'impossibilité de faire la part des perturbations introduites par les divers contacts entre phases dans l'échantillon et la relative lenteur, parfois observée, de la mise en équilibre électrique des solides.

Aussi cette méthode est-elle employée exceptionnellement dans ces conditions (27, 28).

- les méthodes calorimétriques :

La plupart des réactions solide-solide sont caractérisées par une variation non négligeable de l'enthalpie molaire ; l'enregistrement du flux de chaleur dégagé ou absorbé par un échantillon au cours du temps est donc un bon moyen de suivre en continu le déroulement de la réaction ; c'est le principe de la microcalorimétrie isotherme, utilisée avec succès pour les réactions gaz-solide (29).

Cependant, à notre connaissance, on n'a jamais fait appel à cette technique pour étudier une réaction solide-solide. Pour plusieurs raisons, sans doute : d'abord, parce que la microcalorimétrie était une technique peu utilisée par les cinéticiens, malgré les résultats intéressants qu'elle peut fournir, ensuite dans le cas particulier des réactions solide-solide, on se heurte à certaines difficultés qui en rendent l'emploi relativement mal aisé ; il est en effet difficile à l'expérimentateur de maîtriser les premiers instants de la réaction, ce qui est très gênant, car l'appareillage possède à la fois une sensibilité et une inertie assez importantes.

L'analyse thermique différentielle, par contre, est très utilisée dans l'étude des réactions solide-solide ; elle n'est jamais employée pour suivre en continu une cinétique dans des conditions isothermes, bien que cela soit possible. Mais, elle permet de préciser, dans des conditions données, le domaine de température dans lequel s'effectue une réaction (10, 17, 27).

Cet aperçu des différentes techniques permettant de suivre en continu une réaction solide-solide montre que la gamme dont on dispose est, en définitive, assez restreinte. C'est pourquoi, l'on fait appel également à des méthodes d'étude en discontinu.

I-3-1-2 - LES METHODES DE MESURES DISCONTINUES

Pour l'utilisation de ces différentes techniques, il est nécessaire d'amener en quelques instants l'échantillon de la température de la réaction à la température ordinaire, pour "geler", si possible, son évolution et obtenir des résultats représentatifs ; ces méthodes sont donc destructives et exigent autant d'échantillons que de mesures.

- les méthodes chimiques classiques :

Le degré d'avancement est déduit de la pesée ou de l'analyse chimique des différentes phases, lorsque leur séparation est possible.

- l'analyse cristallographique :

La diffraction de rayons X est couramment utilisée pour suivre une réaction solide-solide de façon discontinue, en calculant la quantité de l'un des constituants de l'échantillon (17, 20, 30). L'intensité d'un pic sélectionné au préalable est mesurée pour une série d'échantillons identiques pris à différents temps de réaction, puis trempés et finalement broyés. On compare ces intensités aux résultats obtenus pour une série d'échantillons standard contenant une quantité connue de la substance à doser.

Au moyen de ces étalons, on peut ainsi relier directement l'intensité d'un pic de diffraction à la quantité de produit, puis au degré d'avancement. Cette méthode demande de grandes précautions expérimentales, car la comparaison entre les spectres de diffraction de deux échantillons n'a un sens quantitatif que si leur état cristallin est le même dans les deux cas.

L'utilisation en continu de la diffraction de rayons X pour suivre quantitativement une réaction pose de nombreux problèmes : d'abord, seule la partie superficielle de l'échantillon est analysée, du fait de la pénétration limitée du faisceau de rayons X ; d'autre part, la nouvelle phase peut masquer complètement les grains du composé sur lequel elle se développe et conduire ainsi à des valeurs erronées par excès du degré d'avancement, si justement un pic de ce composé est choisi pour le déterminer ; enfin, la nouvelle phase, fraîchement formée est souvent mal cristallisée et sa caractérisation par radiocristallographie est alors délicate (30). C'est pourquoi, la méthode d'analyse discontinue est pratiquement la seule utilisée de manière quantitative.

- l'étude des propriétés magnétiques :

Quand une réaction solide-solide forme un produit dont les propriétés magnétiques sont très différentes de celles des composés de départ, les mesures de variation de la susceptibilité magnétique de l'ensemble permettent de suivre l'évolution du système. C'est le cas notamment de la formation de certaines ferrites ferromagnétiques à partir d'oxydes simplement paramagnétiques (9, 20, 31). Les lois d'additivité des susceptibilités magnétiques permettent de relier la valeur globale au degré d'avancement de la réaction.

Les mesures magnétiques doivent être effectuées à basse température, car le ferromagnétisme diminue avec la température et s'annule même au dessus de la température de Curie.

- la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) :

La R.P.E. permet de détecter dans un solide les espèces qui possèdent un moment magnétique permanent. Soumise à un rayonnement électromagnétique de fréquence bien déterminée, une espèce paramagnétique entre en résonance pour une valeur du champ magnétique qui dépend avant tout de son environnement dans le solide considéré.

C'est cette propriété, qui permet d'utiliser la R.P.E. comme moyen d'analyse en cinétique hétérogène. En effet, parfois, le même ion étranger est susceptible d'entrer en solution dans le réseau d'un des réactants et dans celui du produit final. Si cet ion est paramagnétique, l'échantillon étudié en R.P.E., à un moment donné de la réaction, laissera apparaître deux phénomènes distincts de résonance, chacun traduisant la présence autour du traceur paramagnétique d'un environnement différent dû à chacun des deux solides. Un étalonnage préalable

permet ainsi de doser les quantités correspondantes de chacun des deux composés et donc de calculer le degré d'avancement de la réaction (32). Pour utiliser cette technique, il est également nécessaire d'opérer à basse température, donc, de façon discontinue, après trempe de l'échantillon.

I-3-2 - LES METHODES D'ETUDE DU MECANISME

Le but de ces méthodes est d'apporter des précisions sur le mécanisme de la réaction solide-solide étudiée ; dans le cas de réactions d'addition, il s'agit de savoir comment les espèces chimiques constituant les réseaux des réactants S_1 et S_2 viennent au contact les uns des autres et à quel(s) interface(s) se construit le nouveau réseau S_3 .

La majorité des techniques utilisées pour résoudre ces problèmes sont de conception très simple ; elles permettent essentiellement de répondre par l'affirmative ou la négative à une série de questions. Elles ne sont efficaces que si les interfaces sont bien déterminés et si la couche de produit formé se prête facilement à l'observation et l'analyse ; c'est donc sous forme de pastilles accolées que doit se présenter l'échantillon.

S'il est généralement admis que lors d'une réaction solide-solide, le transport de matière s'effectue essentiellement par diffusion en volume dans la couche de produit formé, il ne faut pas négliger pour autant la possibilité d'une diffusion en surface ou en phase gazeuse. L'importance de ces phénomènes, en principe secondaires, doit être appréciée avant toute étude plus approfondie de la diffusion en volume.

I-3-2-1 - MISE EN EVIDENCE DE LA DIFFUSION SUPERFICIELLE

On accole, pour les faire réagir, une pastille de constituant S_1 à une pastille de constituant S_2 de rayon plus important. En l'absence de diffusion superficielle, la couche de produit formé se cantonne entre les deux pastilles, sans déborder de l'aplomb de la pastille S_1 (la plus petite). Par contre, si la diffusion en surface est importante, le produit formé s'étale largement sur toute la surface de la pastille S_2 . Une analyse radiocristallographique de cette surface permet de conclure en faveur de l'un ou l'autre cas (13, 33).

I-3-2-2 - MISE EN EVIDENCE DE LA DIFFUSION EN PHASE GAZEUSE

Le procédé employé est extrêmement simple ; on maintient séparées par une bague de platine de quelques dixièmes de mm d'épaisseur les deux pastilles de réactants, puis on porte le système à la température nécessaire à l'apparition de la réaction.

Les deux pastilles sont ensuite séparées puis soumises à une analyse radiocristallographique, gravimétrique ou chimique. Si le produit attendu de la réaction s'est formé sur l'une des pastilles, le transport par la phase gazeuse de l'autre composé devra être pris en compte (19, 20, 34, 35, 36).

I-3-2-3 - METHODES D'ETUDE DE LA DIFFUSION EN VOLUME

- la méthode des marqueurs artificiels :

On dépose entre les deux pastilles de produits S_1 et S_2 des fils très fins de métal inerte (Pt ou Mo), puis on accole les deux pastilles et on laisse la réaction se produire. De cette manière, la position de l'interface initial est conservée, quelle que soit l'évolution du système ; ce point fixe permet de connaître au cours de la réaction l'avancement des interfaces S_1/S_3 et S_3/S_2 (S_3 désigne le produit solide de la réaction d'addition considérée). Si, par exemple, on retrouve les marqueurs à l'interface S_1/S_3 on peut en déduire que le nouveau produit s'est formé sur le solide S_2 et que la croissance de la couche s'est effectuée par transport de matière de S_1 vers S_2 (simple diffusion). Par contre, si les marqueurs sont retrouvés au milieu de la couche de produit S_3 , les deux interfaces ont donc avancé et il y a eu transport de matière à contre-courant de S_1 vers S_2 et S_2 vers S_1 (contre-diffusion) (1, 19, 37).

Cette méthode des marqueurs inertes doit être considérée avec quelques réserves, car, elle peut conduire quelquefois à des conclusions erronées :

. les marqueurs ne sont pas toujours absolument inertes ; il leur arrive de se dissoudre ou de se fragmenter dans la couche, ils disparaissent, ou bien, ce qui est plus grave pour l'interprétation, sont entraînés par le courant de diffusion et ne jouent alors plus le rôle de point fixe (21, 38).

. d'autre part, lorsqu'une des espèces - S_1 par exemple - est volatile, les marqueurs sont quelquefois retrouvés à l'interface S_1/S_3 dans des cas de contrediffusion de S_1 et S_2 ; alors que leur position normale aurait dû être au sein de la couche S_3 . Cette anomalie s'explique par le passage en phase gazeuse du composé S_1 , qui, contournant le marqueur va au contact de S_3 (19, 21, 39, 40).

Compte tenu de toutes ces difficultés, on fait souvent appel, lorsque cela est possible, à une autre technique de marquage plus fiable.

- le marquage naturel :

Pour appliquer cette méthode, il est nécessaire d'observer ou d'analyser la morphologie et la structure cristalline du produit formé.

En effet, une couche régulière indique souvent une croissance à un seul interface, par simple diffusion ; par contre, si on peut distinguer deux zones de morphologies différentes, la croissance a certainement lieu aux deux interfaces. Ceci peut se traduire par des grosseurs des grains de S_3 différentes de part et d'autre d'une ligne de séparation, indiquant la position initiale de l'interface (36), ou bien par la présence de pores d'un côté de la couche et leur absence de l'autre (38).

Ce marquage naturel peut se traduire d'une autre manière : des expériences ont en effet montré que la réaction entre deux réseaux, S_1 monocristallin et S_2 polycristallin donnait souvent naissance à une couche S_3 monocristalline vers S_1 , polycristalline vers S_2 ; cette différence de structure traduit toujours la croissance du réseau S_3 aux deux interfaces S_1/S_3 et S_3/S_2 , avec rétention de structure du réactant présent de chaque côté.

A propos de ce dernier type de marquage, il faut émettre quelques réserves supplémentaires : lorsque le composé monocristallin est volatil, la rétention de la structure monocristalline par S_3 ne se produit pas, et la couche de S_3 est donc polycristalline dans tous les cas possibles de diffusion (39, 41).

I-3-3 - LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES SOLIDES

Les méthodes employées pour étudier les caractéristiques des différents composés solides intervenant dans une réaction solide-solide ne sont pas spécifiques à ce type de réactions, mais appartiennent à l'arsenal bien connu de la chimie physique de l'état solide.

I-3-3-1 - LES METHODES D'ETUDE STRUCTURALE

- l'analyse radiocristallographique permet d'identifier les différentes phases cristallines mises en jeu par la réaction.

- les méthodes d'étude des défauts de structure des solides :

La connaissance des défauts ponctuels des différents composés, réactants ou produits est de première importance pour la formulation du mécanisme de réaction. Les méthodes couramment utilisées sont :

. la conductimétrie : la variation de la conductivité électrique d'un solide en fonction de l'atmosphère gazeuse qui l'entoure permet de préciser la nature de ses défauts de structure.

. l'effet Hall et l'effet Seebeck mettent en évidence dans un solide l'existence de porteurs de charges, la nature et la mobilité de ces porteurs.

I-3-3-2 - METHODES D'ETUDE MORPHOLOGIQUE

La morphologie des produits solides pulvérulents purs ou à l'état de mélange est l'un des principaux facteurs qui jouent sur leur réactivité. Les différentes techniques utilisées sont :

- la microscopie électronique qui permet de connaître la forme et la taille des grains de solide, leur état de surface, leur disposition relative dans le mélange.

- la méthode B.E.T. qui permet de mesurer la surface spécifique d'une poudre grâce à ses propriétés adsorbantes à l'égard des gaz.

- la porosimétrie qui permet de connaître la dimension des pores et la compacité des solides.

- les techniques et méthodes permettant d'établir la répartition granulométrique des composés pulvérulents utilisés, telles que :

- . le tamisage
- . le comptage électronique des particules en fonction de leur diamètre
- . la sédimentation différentielle de suspensions (42).
- . la dissolution différentielle dans les solvants (42).

- CHAPITRE II -

ÉTUDE THEORIQUE DES REACTIONS SOLIDE-SOLIDE

L'étude expérimentale des réactions solide-solide permet de mettre en évidence certains aspects qui leur sont propres. Nous proposons dans ce qui suit une interprétation très générale des phénomènes rencontrés, grâce à des développements théoriques qui seront poussés plus particulièrement dans les trois domaines suivants.

Dans une première partie seront proposées différentes interprétations des lois d'évolution du degré d'avancement en fonction du temps ; puis les différents aspects du mécanisme d'une réaction solide-solide seront passés en revue ; nous montrerons enfin que des modèles simples permettent de prendre en compte les principaux paramètres morphologiques caractéristiques d'un mélange pulvérulent.

II-1 - L'EVOLUTION DU DEGRE D'AVANCEMENT D'UNE REACTION SOLIDE-SOLIDE EN FONCTION DU TEMPS

Une représentation mathématique de l'évolution du degré d'avancement d'une réaction en fonction du temps présente un double intérêt :

- La modélisation permet de faire correspondre à un ensemble de courbes une famille de fonctions mathématiques dépendant de paramètres qui possèdent une certaine signification physique. La comparaison, toujours délicate de courbes géométriques se ramène alors à celle plus objective des valeurs numériques qui les caractérisent.

- La qualité de l'accord entre la forme mathématique d'une courbe cinétique expérimentale et son équation prévue par une loi théorique peut permettre de se prononcer sur la validité des hypothèses et du raisonnement qui ont permis d'établir ladite loi. Cependant, il ne faut pas perdre de vue qu'une courbe expérimentale donnée peut être parfois interprétée par plusieurs lois théoriques correspondant à des hypothèses physiques différentes.

II-1-1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES LOIS CINÉTIQUES THÉORIQUES PROPOSÉES POUR LES RÉACTIONS SOLIDE-SOLIDE

Dans le cas des réactions solide-solide, la quasi-totalité des lois théoriques proposées partent de l'hypothèse qu'un régime de diffusion à l'état solide est le processus limitant.

- Dans ces conditions, pour des systèmes à interfaces plans, ne comportant que des processus de diffusion unidirectionnels et à coefficient constant, l'épaisseur X du produit formé est reliée au temps selon la loi parabolique classique : $X^2 = kt$, où k est la constante de vitesse, paramètre caractéristique de la courbe cinétique, directement relié aux coefficients de diffusion.

- Mais la plupart des échantillons étudiés se présentent sous la forme de mélanges intimes de grains de réactants de toutes formes, et leur évolution ne peut être décrite par l'équation parabolique. JANDER a donc proposé un modèle dérivé du précédent, valable pour des grains sphériques et fondé sur les hypothèses suivantes (43) :

- . un grain A est complètement entouré de grains B.
- . la réaction avance uniformément dans les grains A, sphériques, de rayon r , constant.
- . la réaction est gouvernée par un processus limitant de diffusion dans la couche de produit formé.
- . le volume molaire du produit formé est égal à celui du réactant dans lequel avance la réaction.

Dans ces conditions, la relation entre le temps t et λ , le degré de réaction des grains s'écrit : $\frac{kt}{r^2} = [1 - (1 - \lambda)^{1/3}]^2 = J(\lambda)$.

$J(\lambda)$ est appelée fonction de JANDER.

Ce modèle, malgré la simplicité de ses hypothèses, est suffisant pour rendre compte de manière acceptable de la forme d'une grande partie des courbes cinétiques rencontrées.

- On lui a apporté deux améliorations principales :

- . Le modèle de JANDER, en effet, est une solution approchée du

problème de la diffusion dans des grains sphériques, la résolution rigoureuse de l'équation de FICK en coordonnées sphériques conduit à l'équation de GINSTLING-BROUHNSTEIN qui s'énonce :

$$1 - \frac{2}{3} \lambda - (1-\lambda)^{2/3} = \frac{kt}{r^2} \quad (44)$$

Cette loi $\lambda(t)$ est très proche de celle de JANDER pour les faibles valeurs du degré d'avancement ($\lambda < 20 \%$).

. Une autre amélioration du modèle de JANDER consiste à faire intervenir, outre la correction de sphéricité, les effets du coefficient d'expansion Z , rapport du volume molaire du produit formé à celui du réactant. Le calcul mené par VALENSI (45), puis par CARTER (46) conduit à l'expression suivante :

$$\left[1 + (Z-1)\lambda\right]^{2/3} + (Z-1)(1-\lambda)^{2/3} = Z + (1-Z) \frac{kt}{r^2}$$

En partant d'analogies entre flux de matière et flux de chaleur dans un milieu sphérique, SERIN et ELLICKSON ont proposé la loi cinétique suivante, solution de la seconde équation de FICK (47, 48) : $1-\lambda = (6/\pi^2) \sum_n (1/n^2) \exp(-n^2 \pi^2 Dt/R^2)$.

Cette loi décrit la diffusion de matière dans une sphère de rayon R constant, soumise aux conditions aux limites suivantes : la concentration en espèce diffusante est nulle dans la sphère pour $t = 0$; la concentration superficielle garde une valeur constante.

- Certains modèles théoriques rejettent enfin l'hypothèse selon laquelle le coefficient de diffusion resterait constant au cours de la réaction.

. JANDER déjà, proposait une modification de sa loi pour les réactions exothermiques ; en effet, le dégagement de chaleur correspondant se traduit par un échauffement de la couche de produit formé proportionnel à la vitesse de la réaction ; cet effet de surtempérature modifie la valeur du coefficient de diffusion au cours de la réaction (49).

. KRÖGER et ZIEGLER (50) ont envisagé les incidences sur la réaction, des changements de structure intervenant dans la couche de diffusion ; si ces modifications sont brutales, le coefficient de diffusion varie brusquement et cela se traduit par un point anguleux sur la droite de Jander $J(\lambda)$. Mais, si, par contre, l'évolution de la structure est lente, le coefficient de diffusion D varie de façon continue en fonction du temps. Pour représenter cette évolution, KRÖGER et ZIEGLER

proposaient la loi empirique : $D = k/t$, qui rendait le mieux compte de la forme des courbes observées par eux ; cette loi conduit à l'équation :

$$[1 - (1-\lambda)^{1/3}]^2 = k \ln t.$$

L'équation de KRÖGER-ZIEGLER a bien sûr le mérite de tenir compte d'une évolution possible de la structure de la couche en formation, mais sa façon de traduire cette évolution est totalement empirique et conduit à des résultats physiquement aberrants pour des valeurs du temps de réaction très petites ou très grandes.

Nous allons proposer une autre manière de prendre en compte les modifications structurales d'une couche de diffusion et en montrer les incidences sur les lois cinétiques.

II-1-2 - DIFFUSION DANS UN RESEAU CRISTALLIN IMPARFAIT

Le mécanisme de la diffusion est généralement étudié sur des modèles simplifiés dans lesquels la particule diffusante effectue des sauts de même nature entre des positions d'équilibre séparées par une distance a , le plus souvent constante dans toute la couche considérée (48, 51). Chaque saut est caractérisé par une énergie d'activation que l'on suppose constante : dans ces conditions, l'expression du flux total de diffusion s'obtient aisément.

Nous proposons ici une généralisation des modèles classiques au cas où les sauts de diffusion ne sont pas tous identiques.

Soit un milieu continu cristallin, borné par deux interfaces plans, interne "I" et externe "E", entre lesquels diffuse une particule neutre δ . Dans ce milieu, existent le plus souvent des imperfections de réseau (dislocations, défauts ponctuels) créant pour la particule diffusante des barrières d'énergie potentielle anormales, et non constantes à priori.

Un tel cas semble être très fréquent : dans les études d'oxydation de métaux ou d'alliages, on note que le solide formé a souvent un volume molaire très différent de celui du composé métallique de départ ; dès que l'on quitte la zone épitaxiale - lorsqu'elle existe - les tensions se libèrent et peuvent créer de

nombreux défauts au sein de l'oxyde, modifiant ainsi le régime diffusionnel (52). EVANS (53) a traité le cas particulier où la couche d'oxyde comporte des obstacles infranchissables ("failles, cloques") par d'éventuelles particules diffusantes, ces obstacles étant distribués selon la loi de POISSON. Il a ainsi pu rendre compte de la forme inhabituelle de certaines courbes cinétiques obtenues dans des études d'oxydation de métaux (lois logarithmiques en particulier).

Nous nous proposons d'étendre ce modèle en adoptant des hypothèses moins restrictives sur la distribution, la hauteur et la nature des barrières de potentiel, afin d'exprimer de façon plus générale le flux de diffusion. L'influence de paramètres extérieurs (température, pression de gaz) sur la répartition et le nombre de ces barrières anormales ne sera toutefois pas envisagée.

II-1-2-1 - HYPOTHESES DE DEPART

- La diffusion s'effectue de façon anisotrope suivant une direction cristallographique précise Ox ; nous excluons toute possibilité de diffusion transversale, car le passage de δ d'une file de diffusion à une file adjacente nécessite une énergie bien différente de l'énergie normale de passage d'un site à l'autre sur une même file (à l'exception peut-être de la diffusion dans certains cristaux cubiques).

- On admet que les sauts successifs d'une particule sont indépendants les uns des autres.

- Deux positions d'équilibre successives de la particule δ , comme deux sommets successifs de barrières seront séparés par la distance a , indépendante de l'abscisse x . Par ailleurs ces positions d'équilibre sont réputées énergétiquement équivalentes.

- Les probabilités de trouver une place vacante pour δ à l'arrivée du saut seront prises égales à un, ce qui implique que les concentrations en particules δ soient assez faibles.

II-1-2-2 - EXPRESSION GENERALE DU FLUX UNIDIMENSIONNEL DANS UNE COUCHE
DE SECTION S CONSTANTE ET D'EPAISSEUR X

Considérons une section S perpendiculaire à la direction de diffusion Ox, comportant au total F files (appelées aussi rangées), le long desquelles δ est susceptible de diffuser. Chaque rangée est repérée par l'indice j ($0 < j \leq F$).

Si X est l'épaisseur de la couche, la diffusion de l'interface I à l'interface E s'effectuera par n sauts avec $n = X/a$. Les sommets successifs des barrières de potentiel d'abscisse X_i sont repérés par l'indice i tel que $X_i = ia - \frac{a}{2}$.

Le flux de diffusion par unité de surface relatif à la rangée j, à travers un plan d'abscisse X_i sera noté J (i,j).

- cas général :

Le flux moyen J_i ramené à l'unité de surface, à l'abscisse X_i s'obtient en sommant tous les flux tels que J (i,j) quand j varie de 1 à F :

$$J_i = \frac{1}{F} \sum_{j=1, F} J (i, j)$$

- cas d'un régime quasi-stationnaire :

Si un régime quasi-stationnaire s'établit dans chaque rangée de diffusion nous pourrions écrire :

$$\frac{dC_{i,j}}{dt} = J_{i-1,j} - J_{i,j} = 0, \text{ quel que soit } i$$

d'où : $J(1,j) = J(2,j) = \dots = J(i,j) = \dots J(n,j) = J(j)$

J(j) est le flux dans la rangée j, indépendant de i.

$$\text{Le flux moyen sera : } J = \frac{1}{F} \sum_{j=1, F} J(j).$$

Evaluons maintenant J(j). Pour cela, nous considérons que le flux J(i,j) est la différence de deux flux de particules :

$$J(i,j) = \vec{J}(i,j) - \overleftarrow{J}(i+1,j)$$

$\vec{J}(i,j)$ représente le flux de particules δ passant la barrière de potentiel d'abscisse X_i , de l'interface I vers l'interface E. $\overleftarrow{J}(i+1,j)$ représente le flux de particules passant la même barrière dans la direction inverse de la précédente.

En appliquant la théorie des vitesses absolues (48, 54) à chaque saut de diffusion, on est amené à écrire :

$$\vec{J}(i,j) = c_{i,j} W_{i,j}$$

Dans cette expression $c_{i,j}$ désigne la concentration superficielle de δ avant le saut d'abscisse X_i et $W_{i,j}$ la probabilité par seconde pour δ d'effectuer ce saut.

La théorie d'EYRING (54) permet d'exprimer $W_{i,j}$:

$$W_{i,j} = \vec{\alpha} \cdot \frac{kT}{h} e^{-\Delta G_{i,j}^{\circ}/RT}$$

$\Delta G_{i,j}^{\circ}$ est l'enthalpie libre molaire d'activation du saut considéré.

$\vec{\alpha}$ désigne le produit du facteur de transmission $\vec{\alpha}'$ par le facteur de réception ϕ .

- $\vec{\alpha}'$ est la probabilité pour qu'une particule ayant atteint le sommet d'une barrière de potentiel tombe du bon côté ; on prendra $\vec{\alpha}' = \overleftarrow{\alpha}' = 1/2$ (barrières symétriques).
- ϕ est la probabilité pour δ de trouver une place libre à l'arrivée du saut ; dans l'approximation des défauts dilués, ϕ est pratiquement constant et égal à l'unité.

Dans ces conditions, on peut écrire :

$$\vec{J}(i,j) = \vec{\alpha} \frac{kT}{h} \cdot c_{i,j} e^{-\Delta G_{i,j}^{\circ}/RT}$$

On préfère utiliser des termes de concentrations volumiques plutôt que superficielles. Si l'on désigne par $C_{i,j}$ la concentration volumique en δ avant le saut d'abscisse X_i , on peut écrire $C_{i,j} = c_{i,j}/a$, car les différents plans à densité de matière non nulle sont régulièrement espacés de la distance a .

$$\text{Par conséquent : } \vec{J}(i,j) = \vec{\alpha} a \frac{kT}{h} C_{i,j} e^{-\Delta G_{i,j}^{\circ}/RT}$$

$$\overleftarrow{J}(i+1,j) = \overleftarrow{\alpha} a \frac{kT}{h} C_{i+1,j} e^{-\Delta G_{i,j}^{\circ}/RT}$$

D'après les hypothèses adoptées plus haut, $\vec{\alpha}$ et $\overleftarrow{\alpha}$ ont une valeur commune ; celle-ci sera notée : α .

Comme $\frac{dC_{i,j}}{dt} = 0$, nous aurons donc :

$$J(j) = \alpha a \frac{kT}{h} (C_{i,j} - C_{i+1,j}) e^{-\Delta G_{i,j}^{\circ}/RT}$$

Il en découle la série de relations suivantes, où C^E et C^I désignent les concentrations de δ aux interfaces :

$$\begin{aligned} C^I - C_{2,j} &= \frac{J(j)}{\alpha} \frac{h}{kT} e^{\Delta G_{1,j}^{\circ}/RT} \\ \hline C_{i,j} - C_{i+1,j} &= \frac{J(j)}{\alpha} \frac{h}{kT} e^{\Delta G_{i,j}^{\circ}/RT} \\ \hline C_{n,j} - C^E &= \frac{J(j)}{\alpha} \frac{h}{kT} e^{\Delta G_{n,j}^{\circ}/RT} \end{aligned}$$

En sommant membre à membre ces égalités, on déduit l'expression :

$$J(j) = \alpha a \frac{kT}{h} \frac{C^I - C^E}{\sum_{i=1,n} e^{\Delta G_{i,j}^{\circ}/RT}}$$

expression dans laquelle C^I et C^E sont des quantités indépendantes du choix de la file, fixées par les conditions extérieures.

Nous constatons que dans le cas d'un régime quasi-stationnaire, le flux dans la rangée j ne dépend que du nombre et de la hauteur des barrières de potentiel ; il est indépendant de la position de ces barrières.

Le flux moyen dans toute la couche s'écrit donc :

$$J = \frac{a}{F} \propto \frac{kT}{h} \sum_{j=1, F} \frac{C_I - C_E}{\sum_{i=1, n} e^{\Delta G_{i,j}^{\circ}/RT}} \quad (R1)$$

Nous allons examiner maintenant ce que devient cette expression lorsqu'un seul type de barrières existe dans la couche.

II-1-2-3 - EXPRESSION DU FLUX DANS LE CAS OU UN SEUL TYPE DE BARRIERES ANORMALES DE DISTRIBUTION CONNUE EST PRESENT DANS LA COUCHE

- Expression générale :

Le calcul du flux global J d'après la relation (R1) suppose donc connues les quantités $\Delta G_{i,j}^{\circ}$. Or, leurs valeurs sont difficilement accessibles à l'expérience; cependant si les défauts engendrant des barrières anormales sont connus, des modèles d'interaction peuvent dans certains cas permettre la détermination de $\Delta G_{i,j}^{\circ}$. En l'absence de tels renseignements, nous devons poser des hypothèses simplificatrices supplémentaires concernant la hauteur et la distribution de ces barrières.

Le cas particulier où deux types de barrières de potentiel coexistent dans la couche nous a semblé important ; nous distinguerons d'une part, les barrières normales de potentiel correspondant aux sauts de diffusion dans un cristal parfait, caractérisées par la valeur $\Delta G_{\alpha}^{\circ}$, d'autre part, les barrières anormales caractérisées par ΔG_{β}° (figure II-1).

Soit $P(q, X)$ la probabilité de rencontrer q barrières anormales sur une file de diffusion de longueur X.

Toutes les files contenant q barrières, quelle que soit la place de celles-ci sont le siège du même flux J_q :

$$J_q = a \propto \frac{kT}{h} \frac{C^I - C^E}{q e^{\Delta G_{\beta}^{\circ}/RT} + (n-q) e^{\Delta G_{\alpha}^{\circ}/RT}}$$

Le nombre de ces files est $F.P(q, X)$.

Le flux moyen J sera ici la moyenne de tous les flux J_q sur les F files, lorsque q varie :

$$J = \sum_{q=0,n} P(q,X) \cdot J_q$$

$$\text{soit : } J = \sum_{q=0,n} P(q,X) a \propto \frac{kT}{h} \frac{C^I - C^E}{q e^{\frac{\Delta G_\beta^\circ}{RT}} + (n-q) e^{\frac{\Delta G_\alpha^\circ}{RT}}} \quad (R2)$$

- Etude d'un cas particulier : le nombre de barrières anormales dans une file obéit à la loi de POISSON

Pour préciser la forme de la fonction $P(q,X)$ nous admettrons que les barrières anormales (et donc les défauts d'un type donné) sont distribuées sporadiquement indépendamment les unes des autres sur une file de diffusion selon la loi binomiale dont la limite est le processus sans mémoire de POISSON. Il est possible naturellement de choisir une autre répartition statistique telle la loi normale de GAUSS.

Nous avons choisi la loi de POISSON car elle offre une grande facilité d'emploi mathématique. La loi normale de GAUSS conduirait sans doute à des résultats assez voisins.

Soit b le nombre moyen de barrières anormales par unité de longueur : la probabilité de rencontrer q de ces barrières dans une file de longueur X est donnée par la relation :

$$P(q,X) = e^{-bX} \frac{(bX)^q}{q!}$$

L'allure des variations de $P(q,X)$ avec q est donnée sur la figure II-2 pour quelques valeurs de q moyen = bX.

La relation (R2) prend maintenant la forme :

$$J = \sum_{q=0,n} e^{-bX} \frac{(bX)^q}{q!} \propto a \cdot \frac{kT}{h} \frac{C^I - C^E}{q e^{\frac{\Delta G_\beta^\circ}{RT}} + (n-q) e^{\frac{\Delta G_\alpha^\circ}{RT}}}$$

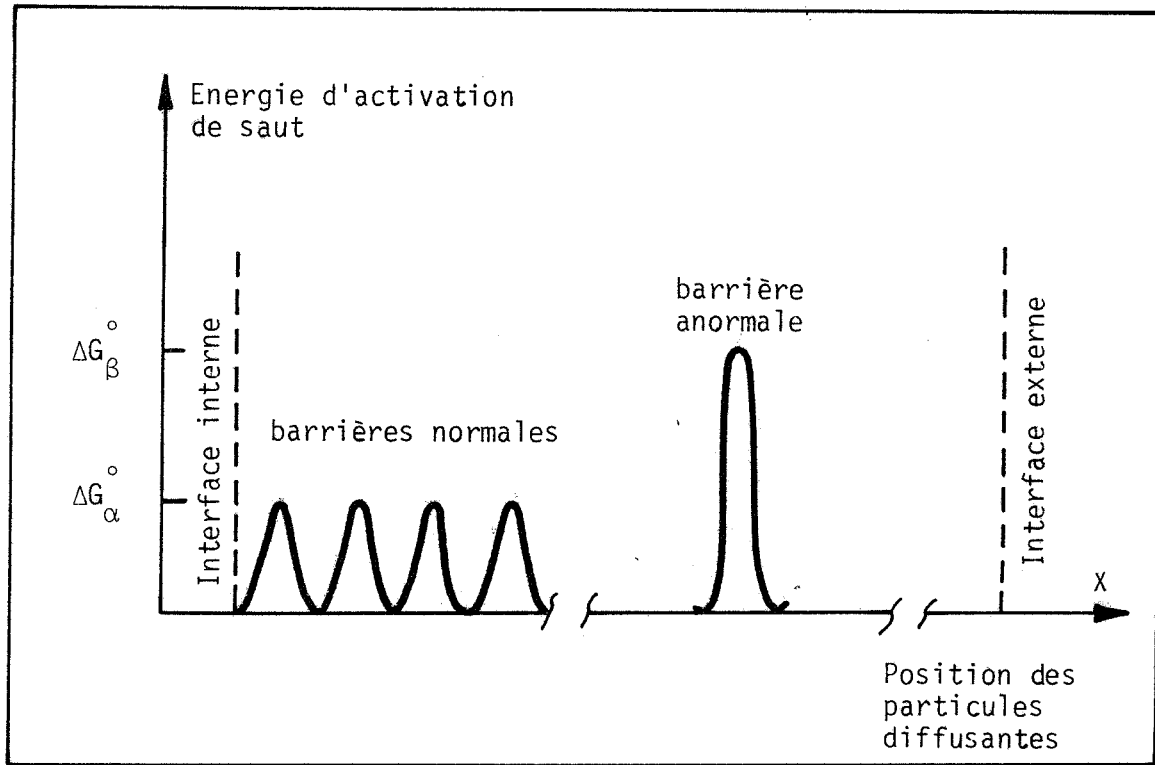


FIGURE II-1 - Diffusion dans une file j

Nous allons examiner ce qu'il advient lorsqu'aucune barrière anormale n'existe dans la couche et lorsqu'un type de barrière anormale de hauteur infiniment grande apparaît.

a) *absence de barrière anormale :*

Cela se traduit par $b = 0$, ou $\Delta G_{\alpha}^{\circ} = \Delta G_{\beta}^{\circ}$

Nous obtenons dans les deux cas l'expression classique donnant le flux de diffusion dans une couche uniforme où toutes les files sont identiques :

$$J = \alpha a^2 \frac{kT}{h} e^{-\Delta G_{\alpha}^{\circ}/RT} \frac{C^I - C^E}{X}$$

Nous retrouvons la première loi de FICK dans l'approximation de WAGNER avec un gradient de concentration constant dans toute la couche:

$$\frac{dC}{dX} = \frac{C^I - C^E}{X}$$

et un coefficient de diffusion :

$$D = \alpha a^2 \frac{kT}{h} e^{-\Delta G_{\alpha}^{\circ}/RT}$$

b) ΔG_{β}° est très grand devant $\Delta G_{\alpha}^{\circ}$

Toute file ayant au moins une barrière anormale sera bloquée pour la diffusion, car alors la probabilité de saut d'une telle barrière tend vers zéro.

La diffusion ne pourra s'effectuer que dans les files ne comportant aucune barrière anormale. Ainsi, nous aurons :

$$J_q = 0 \quad q \neq 0$$

$$\text{et } J_0 = \alpha a^2 \frac{kT}{h} e^{-\Delta G_{\alpha}^{\circ}/RT} \frac{C_I - C_E}{X}$$

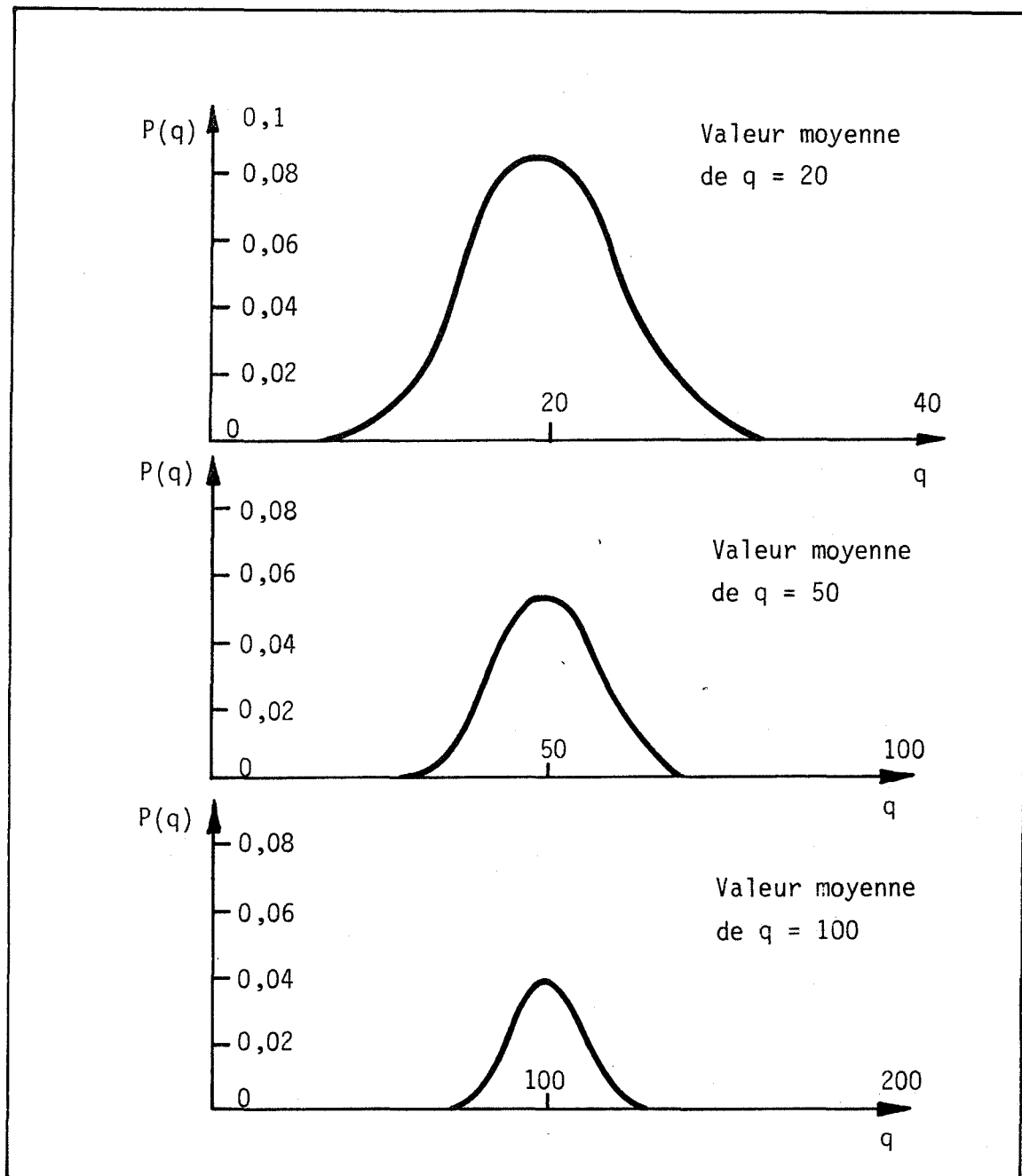


FIGURE II-2 - Loi de probabilité de Poisson $P(q) = e^{-bX} \frac{(bX)^q}{q!}$
pour différentes valeurs du paramètre q moyen = bX

Le flux total s'écrira : $J = P(O, X) \cdot J_0$, soit :

$$J = e^{-bx} \propto a^2 \frac{kT}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G_{\alpha}^{\circ}}{RT}} \frac{C^I - C^E}{X}$$

de la forme :

$$J = e^{-bx} \cdot D \cdot \frac{C^I - C^E}{X}$$

Plus généralement, il est à remarquer qu'une telle expression s'obtient aussi lorsqu'on suppose que des barrières anormales de hauteurs différentes les unes des autres sont très élevées vis-à-vis des barrières normales, car alors dans toute file ayant une barrière de hauteur quelconque ΔG_{β}° grande devant $\Delta G_{\alpha}^{\circ}$, la diffusion sera bloquée, et le flux s'écrira toujours : $J = P(O, X) \cdot J_0$.

Dans tous les cas, il revient au même de dire que le flux, au lieu de s'écouler à travers la section S de la couche, s'écoule à travers une section efficace : $S_e = S e^{-bx}$.

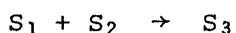
Par ailleurs, nous avons fait l'hypothèse que les interfaces I et E restent parallèles, même lorsque X varie au cours du temps ; or, dans le cas précédent, le raisonnement conduit à admettre que la diffusion est bloquée sur certaines files. Il y a donc contradiction apparente. En fait lorsque δ atteint l'interface E , la réaction de consommation de δ peut s'effectuer soit par un saut transversal, soit par un saut longitudinal, si bien que même lorsque des files adjacentes sont bloquées, la réaction interfaciale peut s'effectuer sur toute la surface considérée. De ce fait les inégalités créées par la diffusion préférentielle dans certaines files sont supprimées par ce phénomène de diffusion superficielle.

II-1-2-4 - APPLICATIONS A UNE REACTION SOLIDE-SOLIDE

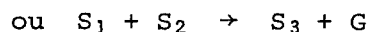
D'une manière générale, toutes les réactions qui mettent en jeu des processus de diffusion dans des couches imparfaites peuvent fournir des exemples d'application.

Nous allons examiner ce que devient l'expression de la vitesse d'une réaction solide-solide dont le processus limitant est l'étape de diffusion dans la couche de produit formé, quand ce nouveau réseau cristallin est imparfait.

Soit une réaction solide-solide d'addition du type général :



où S_1, S_2, S_3 sont des solides et G un gaz.



Cette réaction est la superposition de plusieurs processus élémentaires. Dans le cas où le régime de diffusion de la particule δ est limitant, tout se passe comme si se succédaient trois étapes élémentaires, telles que par exemple :

- réaction de création de δ à l'interface interne I
- diffusion de δ de l'interface I à l'interface E dans la couche S_3
- réaction de consommation de δ à l'interface externe E.

Les réactions interfaciales étant considérées comme très rapides, la méthode classique de résolution les traite comme si elles étaient à l'équilibre (55).

L'écriture de l'équilibre local à chaque interface I et E permet de déduire les valeurs des concentrations correspondantes de δ : C_I et C_E en fonction des activités supposées constantes des différentes espèces S_1, S_2, G .

Nous nous placerons dans les conditions où les barrières anormales ont une hauteur très grande : la diffusion ne peut plus s'effectuer alors, que dans les files où aucune barrière anormale n'existe. La distribution des barrières étant donnée par la loi de POISSON, le flux global J s'écrit alors :

$$J = e^{-bX} D \cdot \frac{C^I - C^E}{X}$$

L'étape de diffusion étant limitante, on peut écrire la relation différentielle définissant la loi cinétique $X(t)$ sous la forme :

$$\frac{dX}{dt} = K_d \frac{e^{-bX}}{X} \quad (R3)$$

où K_d est une constante qui s'écrit :

$$K_d = V_e \cdot D (C_I - C_E), \quad V_e \text{ étant le volume molaire du produit formé.}$$

L'intégration conduit à l'expression de ce que nous nommerons la "loi parabolique freinée" :

$$e^{bX} (bX - 1) - e^{bX_0} (bX_0 - 1) = K_d \cdot b^2 (t - t_0) \quad (R'3)$$

Cette loi est valable à partir du temps t_0 où l'interface a atteint l'abscisse X_0 .

Si le régime quasi stationnaire est atteint très rapidement ($X_0 \neq 0$, $t_0 \neq 0$), elle prend la forme suivante :

$$e^{bX} (bX - 1) + 1 = K_d b^2 t$$

Un développement en série de la fonction $e^{bX} (bX - 1)$ conduit à la relation :

$$K_d t = \frac{X^2}{2} + \frac{bX^3}{3} + \frac{b^2 X^4}{8} + \frac{b^3 X^5}{30} + \dots \quad (R''3)$$

Nous constatons immédiatement que lorsque b est infiniment petit, l'expression (R''3) s'écrit : $2 K_d t = X^2$.

Nous retrouvons donc la loi parabolique classique.

Si b augmente (à X constant), ce sont tour à tour les termes en puissance 3, puis 4, puis 5 qui deviendront prépondérants : avec une assez bonne approximation, nous retrouvons donc les lois puissances et en particulier la loi cubique.

Notre théorie est donc susceptible de donner une explication aux phénomènes cinétiques observés, sans forcément retrouver les expressions mathématiques exactes.

La figure II-3 représente l'évolution des courbes $X(t)$ avec b , pour une valeur de K_d égale à $500 \mu^2 \cdot h^{-1}$.

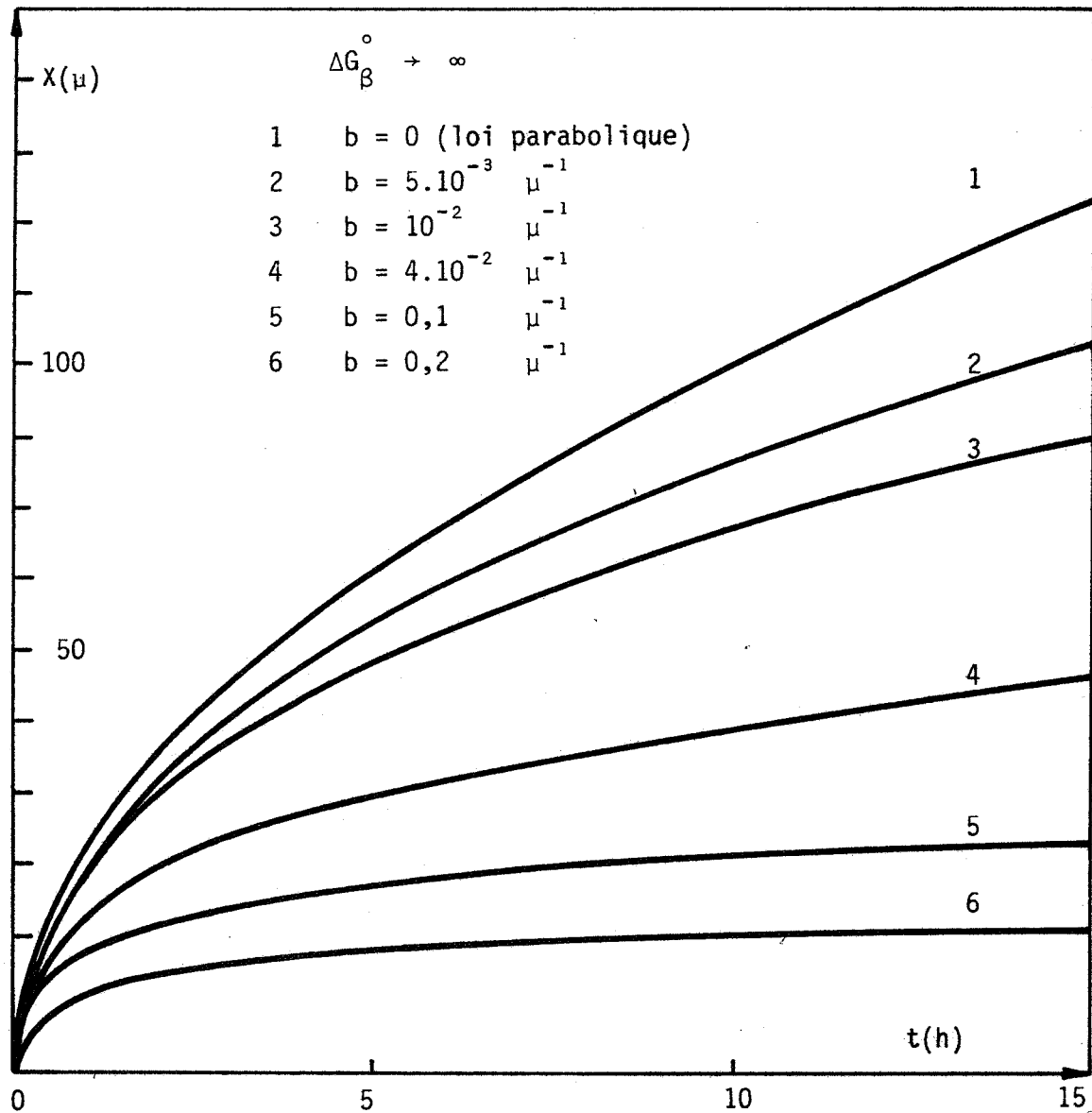


FIGURE II-3 - Evolution de la forme des courbes $x(t)$ en fonction du nombre de barrières infinies en régime limitant de diffusion.

- Vérification expérimentale de la loi parabolique freinée

Les études expérimentales des réactions solide-solide peuvent, comme on l'a vu être menées soit sur des pastilles accolées, soit sur des mélanges pulvérulents. Dans le premier cas, la vérification expérimentale de la loi pourra s'effectuer directement en appliquant soit la forme différentielle (R3), soit la forme intégrale (R'3).

Dans le second cas, les interfaces ne sont plus plans et nous sommes amenés à tenir compte de la sphéricité des grains, comme nous l'avons vu dans notre étude bibliographique précédente. On peut, par exemple employer la méthode simple de JANDER (43) et relier l'épaisseur x de la couche au degré de réaction λ des grains sphériques de rayon r dans laquelle elle se développe :

$$x = r [1 - (1-\lambda)^{1/3}]$$

En effectuant le changement de variable $x \rightarrow \lambda$, on obtient à partir des relations (R3) et (R'3) la forme différentielle de la loi $\lambda(t)$:

$$\ln \left[\frac{1 - (1-\lambda)^{1/3}}{(1-\lambda)^{2/3}} \right] + \ln \left(\frac{d\lambda}{dt} \right) = \ln \left(\frac{3K_d}{r^2} \right) - br [1 - (1-\lambda)^{1/3}]$$

- Conclusion

La prise en compte de barrières anormales de potentiel traduisant de façon énergétique la présence de défauts de réseau permet de traiter de façon nouvelle certains problèmes de cinétique hétérogène mettant en défaut les lois classiques. Un tel modèle a d'autre part l'avantage d'introduire des facteurs probabilistes pour tenir compte des imperfections des phases au niveau élémentaire.

Le modèle se limite néanmoins aux cas où la diffusion latérale dans le réseau est impossible, ce qui nous semble assez fréquent ; en effet, une barrière latérale, disposant d'une énergie même peu supérieure à celle d'une barrière longitudinale arrêtera pratiquement toute diffusion latérale, car l'énergie intervient dans des termes exponentiels.

Ce modèle, appliqué à l'étude de réactions solide-solide limitées par des étapes de diffusion conduit à une loi cinétique appelée "loi parabolique freinée".

Nous allons maintenant replacer cette étape de diffusion dans l'enchaînement de processus qui constitue le mécanisme d'une réaction solide-solide.

II-2 - MECANISME DES REACTIONS SOLIDE-SOLIDE

Nous allons commencer cette étude par un résumé des principaux travaux théoriques traitant du mécanisme des réactions solide-solide. Puis nous proposerons un modèle applicable au cas particulier d'une réaction entre un carbonate et un oxyde.

II-2-1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET CRITIQUE DES MODELES EXISTANTS

La compréhension du mécanisme d'une réaction solide-solide passe par la connaissance des phénomènes de transport de matière qui permettent la création et la croissance de la nouvelle phase.

La plupart des réactions solide-solide ne peuvent se produire que si les réactants sont en contact étroit, notamment, lors des premiers instants de la réaction ; dès la fin de l'étape de germination de la nouvelle phase, les deux composés qui interagissent sont ensuite séparés par une couche de produit. Pour expliquer une réaction entre deux corps n'étant plus en contact direct, les premiers chercheurs ont imaginé l'apparition d'eutectiques qui permettraient à la réaction de se dérouler en phase homogène.

TAMMANN (56) et HEDVALL (57) ont clairement prouvé que cette hypothèse était fausse la plupart du temps et que le rôle de toute phase fluide (gazeuse ou liquide) était négligeable.

Puis, WAGNER a démontré qualitativement et quantitativement que des processus de diffusion à l'état solide permettaient à la nouvelle phase de se développer entre les réactants (3, 4).

Cependant, d'après des travaux plus récents de HAUFFE et de SCHMALZRIED, sur les réactions de formation de spinelles, il semble que les échanges de matière

ne s'effectuent pas exclusivement en phase solide : en particulier des phénomènes de transport en phase gazeuse sont possibles (21, 40).

La théorie des mécanismes des réactions solide-solide connaît donc une perpétuelle évolution. Malgré la difficulté de dégager des caractères communs à toutes les réactions de ce type, on peut semble-t-il admettre pour le mécanisme le schéma suivant en deux étapes principales :

- création de l'interface initial
- diffusion de matière à travers la couche de produit formée.

Nous nous proposons maintenant d'analyser ces deux phénomènes.

II-2-1-1 - CREATION DE L'INTERFACE INITIAL

La période d'initiation d'une réaction solide-solide est très mal connue ; on ne sait pas avec précision comment apparaît la première couche de produit formée, car le contact entre deux solides, même à faces planes ne peut être idéal. On peut considérer en effet qu'il y a contact réel entre deux composés lorsque leurs atomes ou molécules superficiels respectifs sont séparés par une distance inférieure à quelques Angstroëm tout au plus ; or, même les méthodes les plus efficaces n'assurent pas la planéité des surfaces avec une tolérance meilleure que quelques dixièmes de microns (58). Par conséquent, les zones de contact réel entre pastilles accolées sont rares, mais on observe pourtant presque toujours un avancement uniforme de la couche entre les deux pastilles, comme si le contact était réel sur toute la surface.

Des phénomènes de diffusion superficielle et transport en phase gazeuse pourraient selon nous, expliquer cet état de fait :

- comme cela a été mentionné au premier chapitre, il peut se produire un "écoulement" de l'un des réactants à la surface de l'autre, par une diffusion superficielle qui emprunterait les "ponts" que constituent les points de contact réel.

Cela a souvent été observé, notamment dans les systèmes $\text{CoO} - \text{SiO}_2$ (33) $\text{MoO}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3$ (13) où l'oxyde de cobalt et l'oxyde de molybdène se répandent respectivement à la surface des pastilles de quartz et d'oxyde de manganèse.

- le dépôt d'un des réactants sur l'autre après sublimation semble être la règle pour des composés volatils. Le phénomène a été étudié en détail, notamment dans les réactions de formation de ferrites (20, 59) ; dans les systèmes $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$, on a pu mettre en évidence une réaction conduisant à la ferrite correspondante, malgré l'absence de tout contact apparent. Certains auteurs pensent que ce phénomène de C.V.D. est général et que dans toutes les réactions solide-solide, l'interface se crée de cette manière (20).

II-2-1-2 - MECANISMES DE DIFFUSION EN REGIME PERMANENT

Supposons qu'un des mécanismes explicités plus haut a créé une interface entre les réactants ; après une phase de germination sur laquelle la littérature ne nous apprend rien, une première couche de produit se forme.

Pour que la réaction puisse continuer, il faut qu'un au moins des réactants soit transféré vers l'autre au travers de cette couche.

Le problème est alors de savoir quelles sont les espèces chimiques qui participent à la diffusion et sous quelle forme.

- les différents cas possibles :

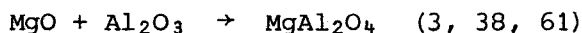
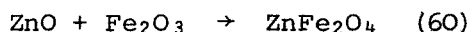
Considérons une réaction solide-solide d'addition du type $S_1 + S_2 \rightarrow S_3$; parmi ces réactions, les plus connues sont celles conduisant à la formation de spinelles, du type : $\text{AO} + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AB}_2\text{O}_4$.

Les trois phases ont les dispositions relatives indiquées par les figures II-4. Nous continuerons à raisonner sur des systèmes de ce type ; car, d'une part, ils ont fait l'objet de très nombreux travaux expérimentaux, d'autre part, ils sont le point de départ de toute la réflexion théorique sur les réactions solide-solide.

Les techniques de marquage ont montré que le réseau de spinelle pouvait s'édifier de plusieurs manières, soit par croissance simultanée aux deux interfaces spinelle-réactant, soit par croissance à une seule interface $\text{AO/AB}_2\text{O}_4$ ou $\text{B}_2\text{O}_3/\text{AB}_2\text{O}_4$.

. le premier cas correspond à un transport de matière à contre courant de chaque interface vers l'autre ; on l'appelle mécanisme de WAGNER, car il fut mis en évidence pour la première fois lors de l'étude de la réaction $\text{Hg I}_2 + 2\text{AgI} \rightarrow \text{Ag}_2\text{Hg I}_4$ (3). On le rencontre couramment dans les réactions de

formation de spinelles, par exemple :



Les espèces diffusantes sont dans chaque cas les cations métalliques des deux réactants, soit respectivement : (Zn^{2+} , Fe^{3+}) et (Mg^{2+} , Al^{3+}).

Les réactions de construction de la phase spinelle s'écrivent globalement, (figure II-4-a) -à l'interface $\text{AO}/\text{AB}_2\text{O}_4$: $4\text{AO} + 2\text{B}^{3+} \rightarrow \text{AB}_2\text{O}_4 + 3\text{A}^{2+}$
-à l'interface $\text{B}_2\text{O}_3/\text{AB}_2\text{O}_4$: $3\text{A}^{2+} + 4\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{AB}_2\text{O}_4 + 2\text{B}^{3+}$

Ce type de mécanisme ne fait donc pas intervenir directement la phase gazeuse.

. le deuxième cas correspond à un transport de matière dans un seul sens, par exemple de l'interface $\text{AO}/\text{AB}_2\text{O}_4$ vers l'interface $\text{B}_2\text{O}_3/\text{AB}_2\text{O}_4$, c'est le mécanisme des réactions $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnAl}_2\text{O}_4$ (60, 62, 63)



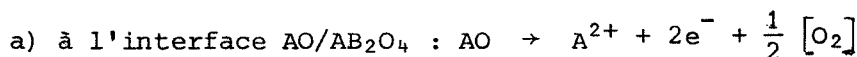
où respectivement les cations Zn^{2+} et Co^{2+} diffusent dans le spinelle.

Contrairement au cas précédent, il faut envisager en plus de la diffusion du cation A^{2+} , le transfert de l'oxygène d'un interface vers l'autre (19, 21).

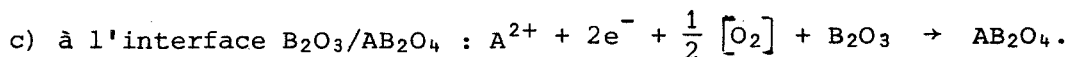
Pour cette étape, deux voies sont offertes :

- Soit, une diffusion à l'état solide des anions de l'oxygène qui, à l'interface $\text{B}_2\text{O}_3/\text{AB}_2\text{O}_4$, vont participer à la réaction de construction du spinelle (fig. II-4-b) : $\text{A}^{2+} + \text{O}^{2-} + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AB}_2\text{O}_4$.

- Soit un transport direct de l'oxygène par la phase gazeuse, on a alors la série de processus suivants (fig. II-4-c) :



b) diffusion : en phase solide du cation A^{2+} et des électrons.
en phase gazeuse de l'oxygène.



Ce mode de transfert de l'oxygène par voie gazeuse a souvent été considéré comme le plus probable, car la taille de l'anion oxygène rendrait sa diffusion difficile à l'état solide.

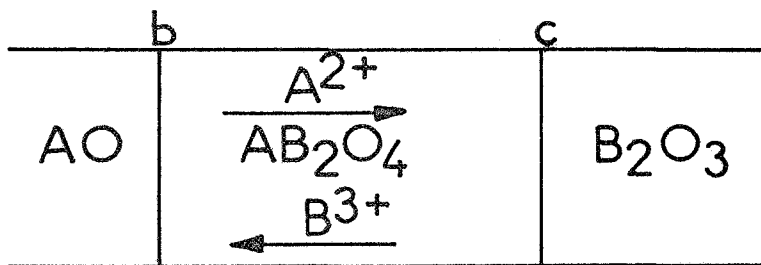


FIGURE II-4-a - contre-diffusion cationique

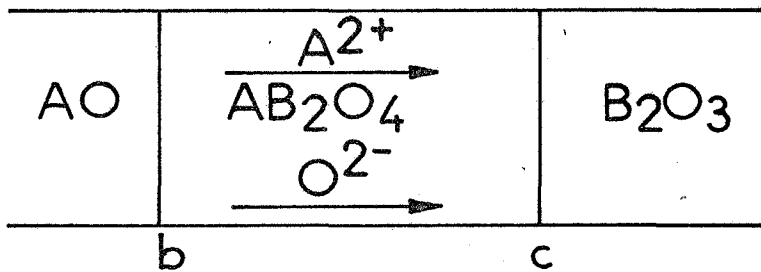
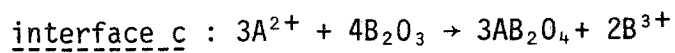
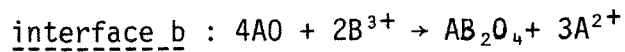


FIGURE II-4-b - Simple diffusion cationique

sans participation de l'oxygène gazeux

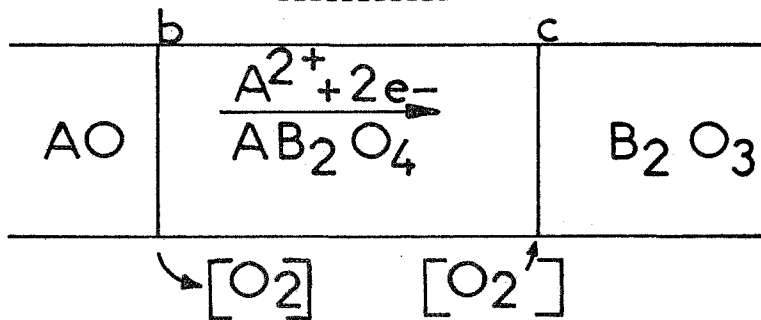
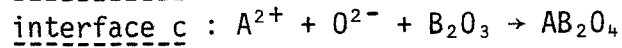
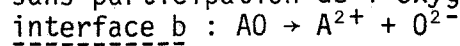


FIGURE II-4-c - Simple diffusion cationique

avec participation de l'oxygène gazeux

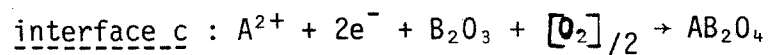
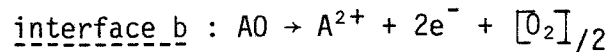


FIGURE II-4 - Mécanisme de formation de spinelles
(d'après SCHMALZRIED) (19, 21, 39)

L'étude théorique de formation de spinelles présentée ici est essentiellement due à SCHMALZRIED (19, 21, 39).

- la participation de la phase gazeuse :

Pour trancher entre les deux possibilités de transfert d'oxygène, certains auteurs ont considéré l'influence de l'atmosphère gazeuse sur la vitesse de réaction. Car, selon eux, l'existence d'effets sensibles de l'oxygène gazeux sur la cinétique est subordonnée au passage de celui-ci en phase gazeuse au cours de la réaction.

Les expériences sont cependant restées ponctuelles et les interprétations souvent fragmentaires ; citons quelques exemples :

- la réaction de formation de l'aluminate de zinc ZnAl_2O_4 fait appel à la diffusion d'un seul cation métallique, en l'occurrence Zn^{2+} , or, la réaction est plus lente en l'absence qu'en présence d'oxygène gazeux. Cela a permis de conclure en faveur du processus de transfert par voie gazeuse de l'oxygène (63) (fig. II-4-c).

- la réaction de formation de l'oxyde double Co_2TiO_4 est plus lente également en l'absence d'oxygène qu'en sa présence. Mais dans le premier cas (réaction en l'absence d'oxygène), les techniques de marquage des couches montrent qu'il y a contrediffusion cationique ; dans le second cas (réaction en présence d'oxygène), seul le cation Co^{2+} diffuse. On peut conclure avec SCHMALZRIED que la réaction se passe par diffusion de Co^{2+} à l'état solide et d'oxygène à l'état gazeux, quand le gaz oxygène est présent en phase gazeuse, sinon il y a contrediffusion cationique sans participation directe de la phase gazeuse. Ce changement de mécanisme prouverait qu'en aucun cas l'oxygène ne peut diffuser dans le réseau de Co_2TiO_4 (21).

- un dernier exemple est également typique ; la formation du spinelle CoAl_2O_4 fait intervenir la contrediffusion des cations de cobalt et d'aluminium ; comme on pouvait s'y attendre, la réaction est également rapide en présence ou absence d'oxygène gazeux (21).

Ces trois exemples suffisent sans doute à montrer tout ce que peut apporter à la connaissance du mécanisme, l'étude des effets de la phase gazeuse sur une réaction solide-solide.

La plupart des travaux que nous connaissons ne précisent pas sous quelle forme diffusent à l'état solide les cations et les anions dans la couche de produit en formation.

- nature des espèces diffusantes

Dans les études de réactions d'oxydation, il est classique de supposer que la diffusion dans la couche d'oxyde se produit par l'intermédiaire du défaut ponctuel prédominant de l'oxyde (55). Un raisonnement tout à fait analogue est parfois tenu dans le domaine des réactions solide-solide ; mais un petit nombre d'auteurs seulement semblent s'être intéressés à ce point de vue.

. Par exemple, les défauts prédominants du molybdate de strontium SrMoO_4 sont des lacunes d'oxygène et de molybdène; le mécanisme proposé pour la réaction $\text{SrCO}_3 + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{SrMoO}_4$ fait donc intervenir la diffusion à l'état solide de lacunes de molybdène et d'oxygène (25,64).

Ce sont donc les défauts prédominants du composé ternaire qui assurent le transport de matière d'un interface à l'autre.

Si le même type de raisonnement pouvait s'appliquer aussi simplement à tous les cas de réactions solide-solide, alors la connaissance de leur mécanisme poserait beaucoup moins de problèmes, mais telle n'est pas la réalité.

D'une part, en effet, l'étude des défauts dans les réseaux ternaires est très ardue ; elle a d'ailleurs fait l'objet d'un nombre réduit de travaux (65, 66, 67, 68).

D'autre part, l'identification de l'espèce diffusante au défaut prédominant ne suffit pas toujours ; comment expliquer par exemple la formation du titanate de strontium à partir de dioxyde de titane TiO_2 et de carbonate de strontium SrCO_3 ? Le défaut prédominant est en effet la lacune d'oxygène ; les défauts cationiques sont en concentration beaucoup plus faible et ne sont pas déterminés (69, 70).

Or, cette réaction, comme toute réaction solide-solide ne peut se dérouler qu'au prix de la diffusion d'espèces cationiques.

- le processus limitant

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, la plupart des lois cinétiques proposées pour les réactions solide-solide découlent de l'hypothèse que le régime limitant est un processus de diffusion à l'état solide.

C'est donc certainement le transport d'un des défauts de la couche en formation qui limite la réaction. Le problème est donc de savoir lequel.

On peut souvent répondre à cette question en calculant à priori la vitesse de la réaction à partir des mesures des coefficients d'autodiffusion des différentes espèces. L'accord le meilleur avec la valeur expérimentale de la vitesse indique quelle est l'espèce dont la diffusion est limitante.

Un tel calcul, proposé pour la première fois par WAGNER (3) a été repris plusieurs fois par SCHMALZRIED (21, 33) et HAUFFE (40) pour des réactions de formation de spinelles.

Pour terminer cette étude bibliographique, nous voudrions montrer la difficulté de dégager une théorie unitaire du mécanisme des réactions solide-solide applicable à tous les cas.

II-2-1-3 - RECHERCHE D'UNE THEORIE UNITAIRE DES REACTIONS SOLIDE-SOLIDE

Plusieurs auteurs ont essayé d'établir une corrélation entre la nature des espèces participant à la diffusion et certaines propriétés des composés de départ pour en tirer une règle générale et prévoir à priori le mécanisme d'une réaction solide-solide d'addition.

Appelons A et B les cations présents dans chacun des deux réactants S_1 et S_2 .

- Le premier essai de corrélation consiste à dire que lorsque la température de fusion du composé S_1 est beaucoup plus basse que celle du composé S_2 , alors seul le cation A diffuse dans la couche (71).

On retrouve le même lien entre phénomènes de fusion et de réaction à l'état solide dans la vieille notion de température de TAMMANN (56) ; celle-ci, égale à la moitié de la température absolue de fusion d'un composé solide est censée

représenter la température limite au dessus de laquelle ce corps est susceptible d'entrer en réaction à l'état solide. Bien qu'il n'ait pas de fondement théorique bien précis, ce critère empirique a une assez bonne valeur indicative (72, 10, 73).

La corrélation entre température de fusion et espèce diffusante s'avère pleinement satisfaisante dans le cas particulier des réactions entre le trioxyde de tungstène et d'autres oxydes métalliques, pour lesquelles elle prévoit bien quel est le cation diffusant (71).

A partir d'une compilation de résultats fournis par la littérature, nous avons vérifié la valeur de ce critère sur vingt-six réactions pour lesquelles nous disposions des données nécessaires ; quatorze seulement obéissent au critère en question.

Par conséquent, une corrélation de ce type est à rejeter dans le cas général.

- Certains auteurs affirment également que le réactant le plus volatil contient le cation le plus apte à diffuser (71).

Il nous semble qu'il y ait là une certaine confusion, s'il est vrai que le composé à plus forte pression de vapeur a tendance à se sublimer le premier et à se déposer sur l'autre réactant pour créer l'interface, il n'y a aucune raison de penser que sa mobilité, supérieure à l'état gazeux, soit en quelque sorte conservée à l'état solide.

Il existe quelques contre-exemples à ce critère ; citons en un : l'oxyde zinc est beaucoup plus volatil que le trioxyde de chrome, pourtant, la réaction de formation de ZnCr_2O_4 se fait par contrediffusion cationique (60).

- Quant à la corrélation entre la dimension des ions et leur aptitude à diffusion, prônée par certains (74), l'analyse des données bibliographiques nous conduit à la rejeter une fois sur deux. Ce n'est finalement pas étonnant, car si la taille d'une espèce diffusante intervient dans le cas d'un déplacement en positions interstitielles, elle n'a sans doute pas la même importance dans une diffusion par lacunes.

On peut également se demander s'il existe un mécanisme commun à toutes les réactions comportant un réactant commun. S'il en était ainsi, on pourrait par exemple dégager une théorie unitaire de la formation des ferrites, des aluminates ou des silicates ; notre travail de compilation sur les réactions solide-solide nous conduit à penser que ce n'est pratiquement jamais le cas :

- l'aluminate de magnésium se forme par contrediffusion de magnésium et d'aluminium (3, 26, 38), tandis que l'aluminate de zinc fait intervenir la diffusion de zinc seul (2, 60, 62).

- de même, toutes les ferrites se forment par contrediffusion cationique, sauf la ferrite de cuivre dont la formation fait appel à la diffusion du fer seulement (60, 62).

En conclusion de cette étude, nous dirons que la nature ou les propriétés des produits de départ interviennent peu dans le mécanisme d'une réaction solide-solide. Nous pensons que ce sont avant tout les propriétés du produit formé qui déterminent les caractéristiques de ce mécanisme ; cette hypothèse est la base du modèle théorique que nous développerons maintenant.

II-2-2 - FORMULATION THEORIQUE DU MECANISME D'UNE REACTION SOLIDE-SOLIDE

CAS DE LA REACTION $\text{MCO}_3 + \text{PO}_2 \rightarrow \text{MPO}_3 + \text{CO}_2$

L'étude bibliographique précédente a montré que, même dans des situations simples, où les mécanismes de réaction étaient relativement bien connus, certains points restaient dans l'ombre :

- le type de défaut de structure, lacunaire ou interstitiel, responsable du transport de matière est rarement précisé.

- les processus interfaciaux généralement écrits de façon très globale mériteraient d'être détaillés si possible, en réactions élémentaires, ou tout au moins d'être formulés avec des éléments de structure.

- le processus par lequel la phase gazeuse participe à la réaction n'est qu'imparfaitement connu.

Nous proposons dans ce qui suit des mécanismes permettant d'expliquer la réaction de formation d'un oxyde double MPO_3 à partir d'un carbonate MCO_3 et d'un oxyde PO_2 , où M désigne un métal divalent (Ba, Sr, Mg, Ca, Pb ...) et P un constituant tétravalent (Si, Ti, Zr, ...).

Nous avons choisi de raisonner sur ce type de réactions plutôt que sur les réactions de formation de spinelles pour plusieurs raisons : d'abord, parmi les réactions solide-solide, celles qui s'accompagnent d'un dégagement gazeux sont, ainsi que nous l'avons vu au premier chapitre, les plus faciles à étudier au plan expérimental par des techniques aussi simples que l'A.T.G.; ensuite, elles présentent également un grand intérêt industriel pour la fabrication des titanates et de certains silicates ; enfin, à notre connaissance, il n'existe aucune étude approfondie de leur mécanisme. Le type de traitement que nous allons exposer dans le cas particulier d'une réaction dans un système carbonate-oxyde sera généralisable à d'autres systèmes oxyde-oxyde ou sel-sel.

II-2-2-1 - HYPOTHESES

Les hypothèses utilisées pour le mécanisme sont du même type que celles proposées pour l'étude théorique des réactions gaz-solide (55), et nous nous en inspirerons très fortement :

- Nous considérons que la phase MPO_3 forme entre les deux composés MCO_3 et PO_2 une couche homogène continue : la figure II-5 montre la succession des phases et leurs dispositions relatives.

- La propagation de la réaction dans les couches se fait par diffusion de défauts de structure ponctuels neutres, lacunes anioniques ou cationiques, anions ou cations interstitiels, associés à des électrons ou trous d'électrons.

- L'oxyde PO_2 est non stoechiométrique, comme c'est généralement le cas pour les oxydes métalliques (75).

- L'oxyde double MPO_3 peut comporter également des imperfections de réseau ; les titanates présentent en effet des défauts de structure ainsi que le montrent plusieurs expériences de conductivité, mais, nous ne disposons d'aucun résultat expérimental concernant les silicates (67, 69, 70, 76, 77).

- Le dioxyde de carbone se dégage à l'interface $\text{MCO}_3\text{-MPO}_3$ et par conséquent tout autre gaz peut avoir accès à cet interface.

Par contre, il n'est pas nécessaire de supposer que les gaz aient accès à l'interface $\text{MPO}_3\text{-PO}_2$.

- Les composés solides ont une très faible pression de vapeur saturante et leur transport par la phase gazeuse ne joue pas de rôle dans la réaction.

II-2-2-2 - NOTATIONS

Les notations sont inspirées de celles employées par BESSON et ses collaborateurs dans leurs travaux (55). Mais du fait de la présence des mêmes espèces (oxygène par exemple) dans plusieurs phases, et à des interfaces différents dans la même phase, il est nécessaire d'indiquer les éléments de structure correspondants pour préciser à quelle phase et à quel interface, ils se rapportent.

Ainsi les phases PO_2 , MPO_3 , MCO_3 sont repérées respectivement par les indices 1, 2, 3. Les interfaces gaz/ PO_2 , PO_2/MPO_3 , $\text{MPO}_3/\text{MCO}_3$ seront nommés respectivement interfaces a, b, c (figure II-5).

Dans le système de notations ainsi défini :

$\left| \langle \text{O}^{2-} \rangle_{2-} \right|_2^c$ représente un anion oxygène dans un site normal du réseau 2 (soit MPO_3) situé à l'interface c ($\text{MPO}_3/\text{MCO}_3$).

$\left| \langle \rangle_{2-} \right|_3^{2+}$ représente une lacune anionique dans la phase MCO_3 à l'interface c.

II-2-2-3 - FORMULATION DES MECANISMES

Nous allons envisager successivement les possibilités de propagation de la réaction par diffusion de différentes espèces dans la phase MPO_3 .

Pour que la réaction se propage, il est nécessaire de considérer le déplacement d'un cation M ou P, et le déplacement d'oxygène. Comme cela a été vu au paragraphe 2-1-2, ce dernier élément pourra se propager, soit à l'état solide, soit en phase gazeuse. Compte tenu des dimensions de l'oxygène, nous n'envisagerons pas le cas où celui-ci se déplacerait en phase solide sous forme interstitielle.

Dans le cas le plus général, la réaction globale observée peut correspondre à la superposition de plusieurs processus de diffusion des espèces M, P et O, mais, pour la clarté de l'exposé, nous allons nous contenter de traiter les quatre cas limites idéaux faisant intervenir la diffusion d'une seule espèce M ou P sous forme d'interstitiel ou de lacune dans MPO_3 ; les autres cas s'en déduisent aisément. Les cas limites idéaux considérés correspondent en fait à l'hypothèse d'un défaut prédominant cationique dans un oxyde, MPO_3 en l'occurrence ; la présence ou l'absence d'un défaut anionique seront également envisagées.

Dans chacun des cas, par analogie avec les mécanismes d'oxydation des métaux (55), la réaction globale sera décomposée en plusieurs stades :

- des demi-réactions d'interface entre phases solides qui créent ou consomment des particules δ ou π (*) diffusant dans les divers réseaux ; ces réactions sont elles-mêmes décomposables en étapes élémentaires (78).
- des sauts de particules d'une phase solide à une autre phase solide (sauts hétérogènes).
- des réactions traduisant l'avancement des interfaces (sauts hétérogènes)
- des processus de diffusion de particules (sauts homogènes).
- des réactions d'échange de molécules entre phase solide et phase gazeuse : désorption, adsorption.

Toutes ces étapes doivent être formulées de façon la plus élémentaire possible, c'est-à-dire apparaître seulement comme des sauts de particules d'un site à l'autre (78).

Insistons aussi sur le fait que nous envisagerons ici la diffusion de particules neutres électriquement, c'est-à-dire formées de l'association d'un défaut atomique et d'un ou plusieurs défauts de nature électronique ; ceci permettra d'éviter les complications des problèmes de diffusion de particules chargées dans le champ électrique créé par cette diffusion.

Enfin, comme la nature et l'ordre des étapes de la réaction dépendent du type de défaut prédominant dans MPO_3 et éventuellement dans PO_2 (dans le cas où un circuit d'oxygène sera envisagé), nous allons décrire les mécanismes en distinguant quatre cas : MPO_3 est un solide à M interstitiel, à P interstitiel, à lacune de M, ou à lacune de P. Dans chaque cas, nous considérerons les deux possibilités dont dispose l'oxygène pour se déplacer, en phase solide ou en phase gazeuse.

(*) Les particules δ ont une origine cationique, les particules π une origine anionique.

II-2-2-3-1 - MPO₃ POSSEDE DES INTERSTITIELS M

On peut écrire le composé MPO₃ (phase n° 2) sous la forme :

$$M_{1+x} P O_{3-y} = \left| \langle M^{2+} \rangle_{2+}^0 \right|_2 + \left| \langle P^{4+} \rangle_{4+}^0 \right|_2 + (3-y) \left| \langle O^{2-} \rangle_{2-}^0 \right|_2 + x \delta_2 + y \pi_2.$$

δ_2 et π_2 défauts susceptibles de diffuser dans MPO₃ peuvent exister sous les formes suivantes, dissociées ou non :

$$\delta_2 = \left| (M^0)_0^0 \right|_2 \quad \text{ou} \quad \delta_2 = \left| (M^+)_0^+ + (e^-)_0^- \right|_2 \quad \text{ou} \quad \delta_2 = \left| (M^{2+})_0^{2+} + 2(e^-)_0^- \right|_2$$

$$\pi_2 = \left| \langle 2e^- \rangle_{2-}^0 \right|_2 \quad \text{ou} \quad \pi_2 = \left| \langle e^- \rangle_{2-}^+ + (e^-)_0^- \right|_2 \quad \text{ou} \quad \pi_2 = \left| \langle \rangle_{2-}^{2+} + 2(e^-)_0^- \right|_2$$

L'élaboration du composé MPO₃ peut s'effectuer selon deux mécanismes possibles : l'un impliquant un cycle d'oxygène en phase gazeuse, l'autre permettant le déroulement de la réaction sans intervention d'un tel circuit.

. premier cas : Formation de MPO₃ sans circuit d'oxygène gazeux.

Après une période transitoire, le système réactionnel est constitué des trois phases MCO₃ stoechiométrique, MPO₃ non stoechiométrique et PO₂ qui peut être ou non stoechiométrique.

La figure II-5-a indique la disposition respective des phases et le sens de diffusion des défauts δ ou π définis ci-dessus.

Ecrivons tout d'abord la réaction de formation de δ_2 ; d'après sa nature, ce défaut est créé à l'interface riche en métal M, soit à l'interface c, grâce au saut d'un ion M^{2+} du réseau carbonate dans le réseau MPO₃ :



Cette réaction (C1) a également formé dans la phase 3, la particule δ_3 ;

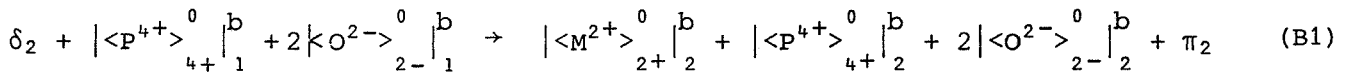
$$\delta_3 = \left| \langle 2h^+ \rangle_{2+}^0 \right|_3 \quad \text{ou} \quad \left| \langle h^+ \rangle_{2+}^0 + (h^+)_3^+ \right|_3 \quad \text{ou} \quad \left| \langle \rangle_{2+}^{2-} + 2(h^+)_3^+ \right|_3$$

La particule δ_2 diffuse à travers MPO_3 jusqu'à l'interface b, alors que δ_3 est consommée sur place à l'interface c.

Examinons ce qu'il advient à ces deux interfaces :

- interface b : (PO_2/MPO_3).

La particule δ_2 est consommée avec une unité de construction du réseau 1, et il se forme une unité de construction du réseau 2.



Il se peut que cette réaction ne s'opère qu'après une dissolution préalable du défaut interstitiel δ_2 dans le réseau 1, dissolution qui s'écrit avec les notations rappelées dans la table des symboles :



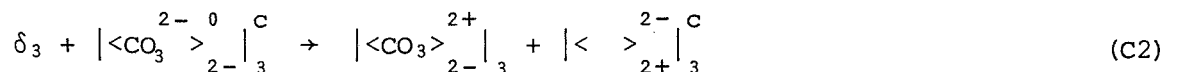
Lorsque la teneur en δ_1 dans le réseau 1 au niveau de l'interface b devient trop importante, il y a alors une précipitation de la nouvelle phase suivant la réaction B'1 qui serait identique à B1 (à condition de remplacer δ_2 par δ_1).

La lacune d'oxygène π_2 créée par la réaction B1 ou B'1 diffuse ensuite vers l'interface c où elle va être consommée.

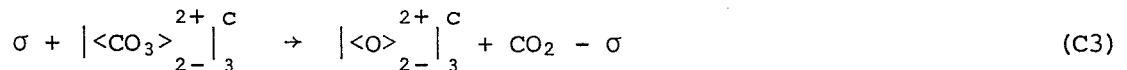
- interface c ($\text{MPO}_3/\text{MCO}_3$).

A cet interface, nous devons consommer π_2 , mais aussi δ_2 créé sur place par la réaction C1.

La réaction de décomposition du groupement carbonate commence probablement par un transfert électronique supprimant les électrons π délocalisés du groupement CO_3^{2-} .



Le groupe CO_3 au degré d'oxydation zéro est instable et se décompose :



σ désigne un site d'adsorption à cet interface et $\text{CO}_2-\sigma$ une molécule de dioxyde de carbone adsorbée sur ce site.

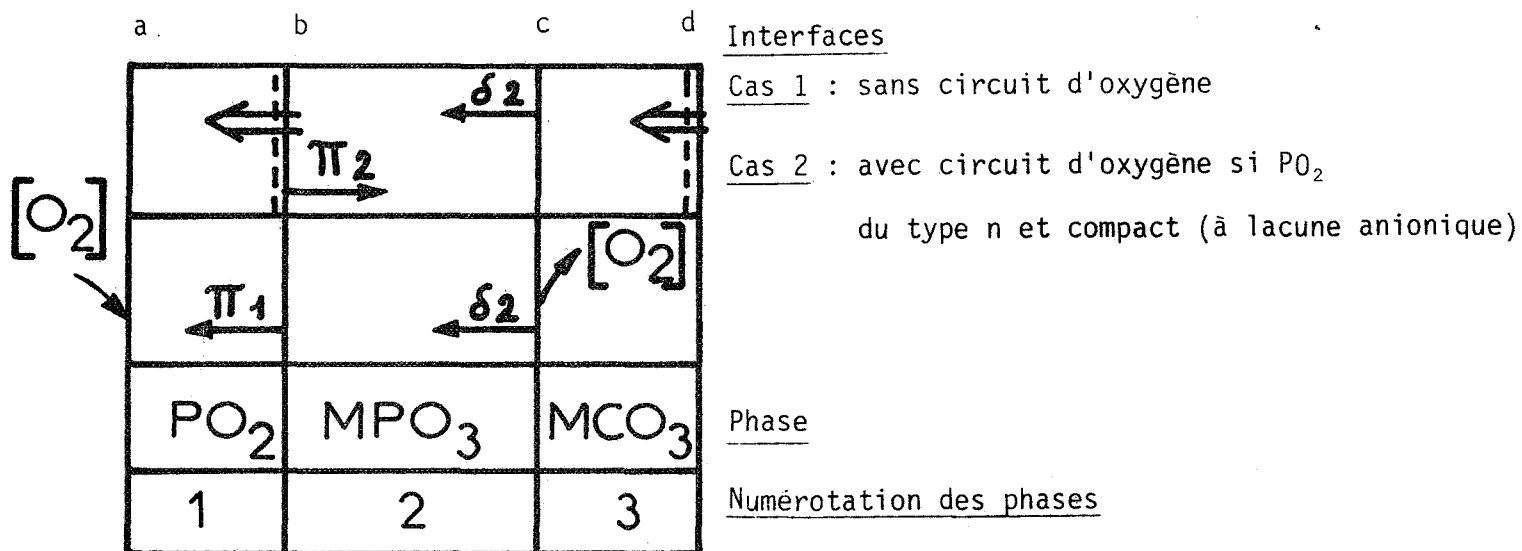


FIGURE II-5-a - MPO_3 à M interstitiel ; disposition des interfaces, diffusion des défauts et déplacement du front réactionnel

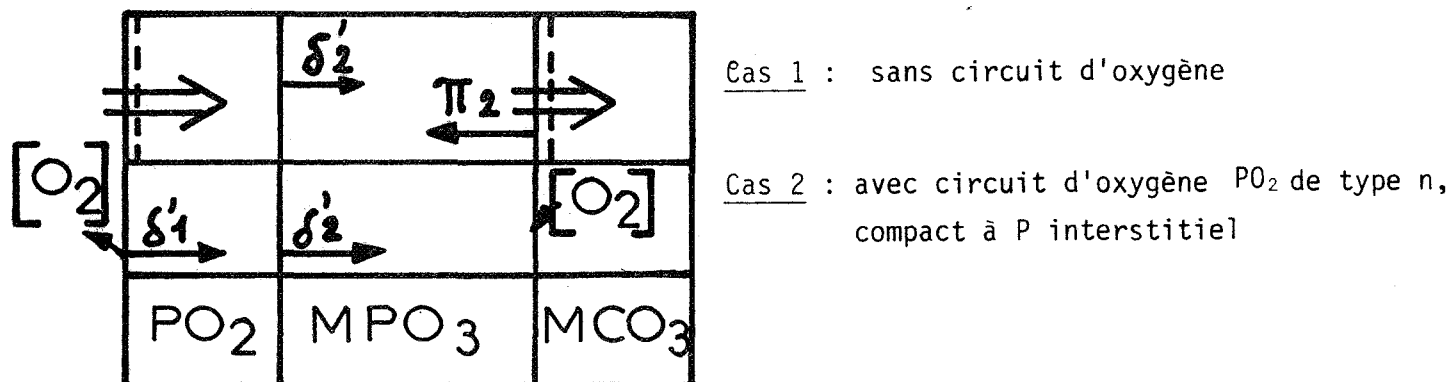


FIGURE II-5-b - MPO_3 à P interstitiel

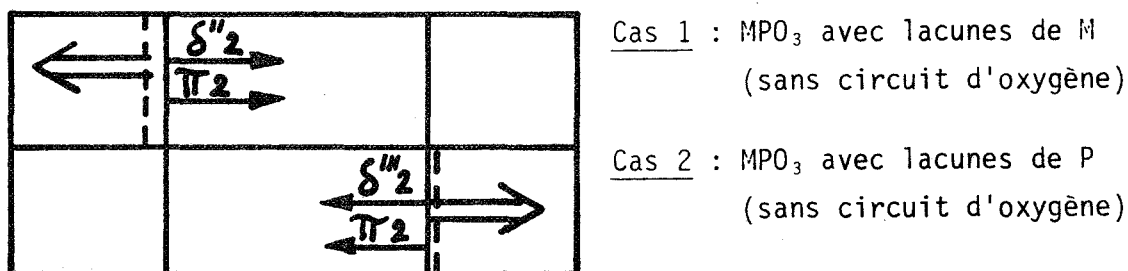
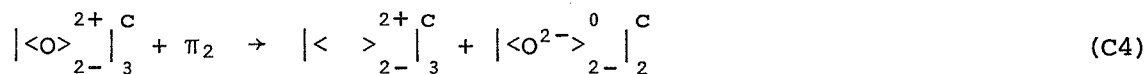


FIGURE II-5-c - MPO_3 à lacunes cationiques

Ecrivons maintenant le saut de l'oxygène au degré zéro de la phase 3 à la phase 2, dans la lacune d'oxygène offerte par π_2 .



Les lacunes anioniques et cationiques obtenues par les réactions C2 et C4 disparaissent par la réaction C5 écrite simplement.

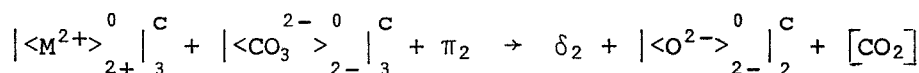


C'est l'étape de disparition d'une unité de construction du réseau MO_3 .

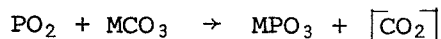
Pour que la réaction globale puisse continuer à se propager, il faudrait en fait considérer que l'on a diffusion des lacunes vers l'interface d, où une réaction de coeur (annihilation de lacunes) peut s'opérer (79), si bien qu'à l'interface c, chaque groupement MO_3 qui est consommé est remplacé par celui qui se trouvait sur la rangée réticulaire suivante. Ainsi, on obtient de nouveau une unité de construction MO_3 en contact avec le réseau 2. Il reste enfin à écrire la désorption du dioxyde de carbone :



Nous voyons que l'ensemble des réactions ayant lieu à l'interface c peut s'écrire :



On peut vérifier que le schéma global (somme des réactions B1, C1, C2, ... C6) correspond bien à la réaction totale étudiée :



Nous constatons que le réseau MPO_3 se construit à l'interface b : l'interface b et l'interface d sont mobiles, alors que l'interface c reste immobile.

Nous notons aussi que le type de défauts présents dans PO_2 n'intervient pas, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on envisage un circuit d'oxygène gazeux.

Enfin, si MPO_3 ne comporte pas de lacunes d'oxygène, la formation de MPO_3 ne pourra s'opérer que grâce au mécanisme suivant :

. deuxième cas : Formation de MPO_3 avec circuit d'oxygène gazeux.

a) PO_2 est du type n à lacunes anioniques

La décomposition de PO_2 en éléments de structure s'écrit :

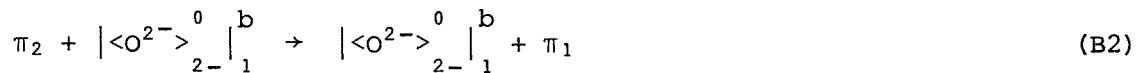
$$\text{PO}_{2-z} = \left| \langle \text{P}^{4+} \rangle_{4+}^0 \right|_1 + (2-z) \left| \langle \text{O}^{2-} \rangle_{2-}^0 \right|_1 + z \pi_1$$

$$\text{avec : } \pi_1 = \left| \langle 2\text{e}^- \rangle_{2-}^0 \right|_1 \text{ ou } \left| \langle \text{e}^- \rangle_{2-}^+ \right|_1 + (\text{e}^-)_{1-}^- \text{ ou } \left| \langle \rangle_{2-}^{2+} \right|_1 + 2(\text{e}^-)_{1-}^-$$

Comme précédemment la réaction C1 crée les défauts δ_2 et δ_3 à l'interface c ; δ_2 diffuse vers l'interface b.

- interfaces b et a :

δ_2 est consommé selon la réaction B1, mais ici π_2 , qui ne peut diffuser dans le réseau 2, va réagir sur place selon une réaction qui correspond au simple saut d'oxygène :

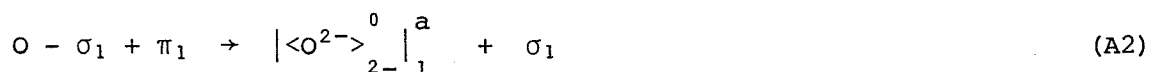


Si l'oxyde PO_2 est poreux ou que l'interface est suffisamment disloquée pour que les gaz y aient accès, π_1 sera consommé immédiatement selon la réaction écrite globalement :



Nous voyons que c'est finalement un atome d'oxygène de la phase gazeuse qui vient combler la lacune d'oxygène créée par la réaction (B1), le type de défaut de l'oxyde PO_2 est alors sans importance pour le déroulement de la réaction.

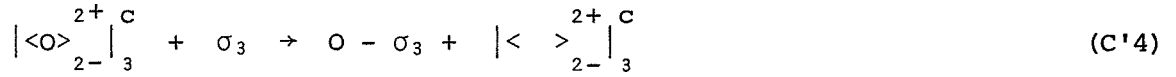
Dans le cas où le réseau 1 est compact, δ_1 va diffuser dans le réseau 1, jusqu'à l'interface a, où aura lieu une réaction du même type que B3 décomposée plus élémentairement en :



où σ_1 est un site d'adsorption d'oxygène

- interface c :

A l'interface c, nous retrouvons les réactions (C2) et (C3). Comme MPO_3 est, dans toute sa couche, saturé en oxygène, la réaction (C4) ne peut plus s'effectuer, et l'oxygène va être libéré sous forme gazeuse :

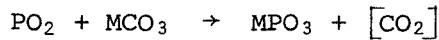


Les réactions (C5) et (C6) permettent la disparition de l'unité de construction du réseau 3 et la libération de dioxyde de carbone gazeux.

L'atome d'oxygène prélevé à la phase gazeuse pour assurer, soit la réaction (B3), soit les réactions (A1) et (A2) équivalentes globalement à (B3) est restitué par la réaction :



La somme des réactions (C1), (C2), (C3), (C'4), (C5), (C6), (C7) et (B1), (B2), (B3) correspond à la réaction globale :

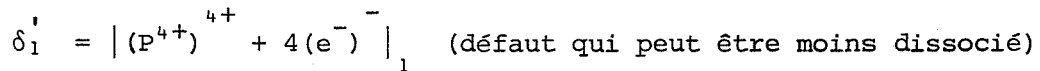


Examinons ce qu'il advient quand PO_2 présente des types de défauts différents de celui étudié ci-dessus :

b) PO_2 est du type n à cation interstitiel

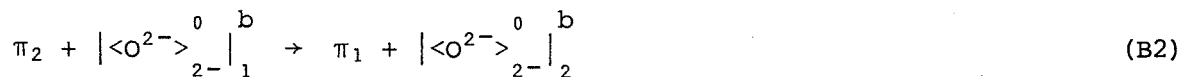
Ce qui est a été dit précédemment demeure valable à l'exception des réactions (A1) et (A2) et du processus de diffusion de π_1 .

En effet, le défaut prédominant dans PO_2 s'écrit maintenant :

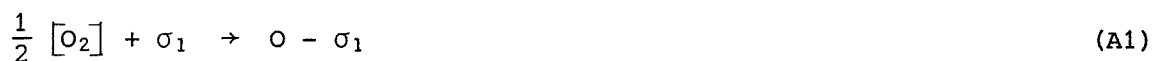


Si l'oxygène n'a pas accès à l'interface b, la réaction ne peut se propager qu'à la condition de créer le défaut δ_1' à l'interface b :

Cette création a lieu après échange d'un oxygène entre les réseaux 1 et 2:



La particule δ_1' , créée à l'interface b, diffuse jusqu'à l'interface a pour réagir avec l'oxygène prélevé dans la phase gazeuse.



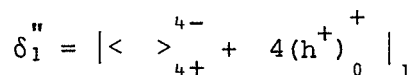
La réaction (B'3) fabrique un trou d'unité de construction à l'interface b.

Cette unité est régénérée par la réaction (A'2) à l'interface a : la réaction ne peut se poursuivre que grâce à une diffusion globale d'unités de construction PO_2 de a vers b et on voit que l'interface a reste alors immobile.

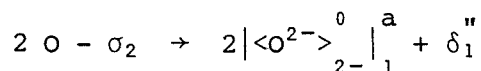
c) PO_2 est du type p

Nous n'envisagerons pas le cas où l'anion est en interstitiel : en effet, à l'exception de l'oxyde UO_2 , quelquefois controversé, on ne connaît guère d'oxydes de ce type.

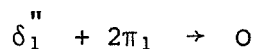
Quand PO_2 est à lacunes cationiques, le défaut prédominant s'écrit :



Ce défaut est créé à l'interface a :



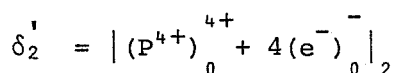
Il diffuse dans le réseau 1 et disparaît à l'interface b :



Comme dans le cas précédent, nous aurons déplacement d'unités de construction dans le réseau 1.

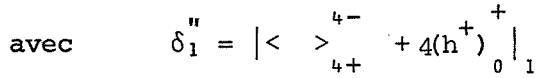
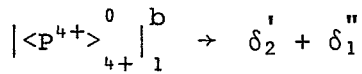
II-2-2-3-2 - MPO_3 POSSEDE DES INTERSTITIELS P

Dans ce cas, le défaut diffusant dans MPO_3 est :



Les différentes étapes du mécanisme que nous allons proposer présentent de nombreuses analogies avec le problème traité au paragraphe précédent.

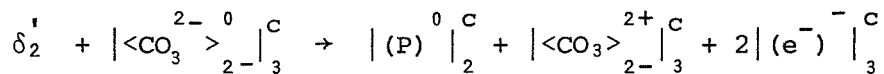
Le défaut δ_2^1 se forme à l'interface b grâce au saut de P (figure II-5-b)



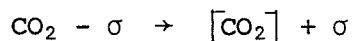
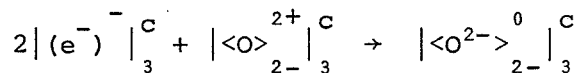
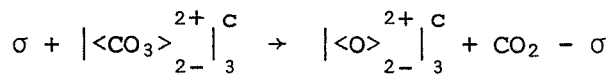
. premier cas : Formation de MPO_3 sans circuit d'oxygène gazeux.

δ_2^1 diffuse de b vers c : à cet interface, il est consommé par la réaction de formation d'une unité de construction du réseau 2, accompagnée de la décomposition de l'anion carbonate.

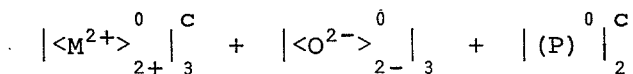
On peut penser que la première étape de cette décomposition est un transfert électronique du type :



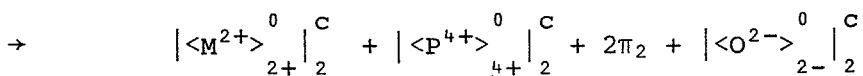
suivi des réactions :



La construction du réseau 2 s'effectue selon la réaction de changement de phase :

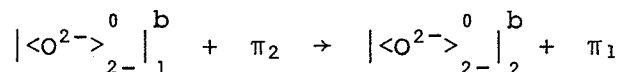


unité de construction du réseau 3

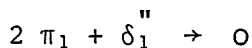


unité de construction du réseau 2

Le défaut π_2 ainsi créé diffuse vers l'interface b et réagit :



Le changement de phase du réseau 1 s'écrit à l'interface b :

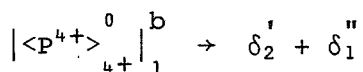


On constate que la stoechiométrie de PO_2 n'intervient pas. Afin de renouveler la matière, un flux d'unités de construction de a vers b est nécessaire.

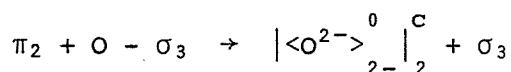
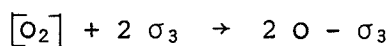
. deuxième cas : formation de MPO_3 avec circuit d'oxygène gazeux :

Comme précédemment, si l'oxygène a accès à l'interface b, le type de PO_2 n'aura pas d'importance.

Dans le cas où l'oxygène n'a pas accès à cet interface, nous aurons d'abord la formation à l'interface b de δ_2' et δ_1'' .

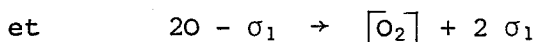
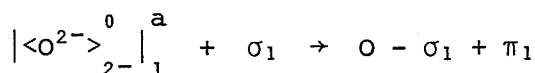


Les étapes à l'interface c sont les mêmes qu'au paragraphe précédent (sans circuit d'oxygène), mais le défaut π_2 créé est consommé sur place grâce à l'apport de l'oxygène gazeux :

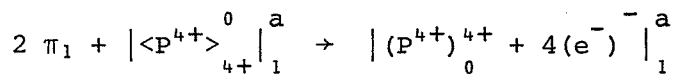


A l'interface b et à l'interface a, nous aurons différentes possibilités, suivant le type de l'oxyde de PO_2 ; leur étude se fait aisément. Nous ne prendrons qu'un exemple :

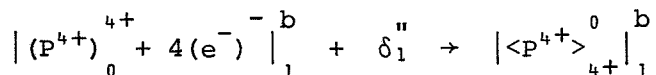
Si PO_2 est à cations interstitiels, nous écrirons la désorption de l'oxygène à l'interface a :



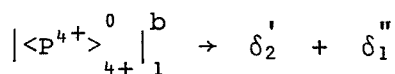
Le changement de phase du réseau 1 se fait alors avec création du défaut diffusant que nous appellerons δ_1' (par analogie avec δ_2').



Ce défaut δ_1' diffuse dans 1 et consomme δ_1'' :



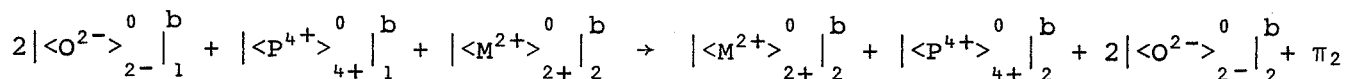
Remarque : ce dernier équilibre combiné à l'équilibre de création :



correspond simplement dans le cas particulier étudié au passage de P interstitiel du réseau 1 au réseau 2.

II-2-2-3-3 - MPO₃ POSSEDE DES LACUNES CATIONIQUES M

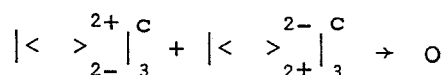
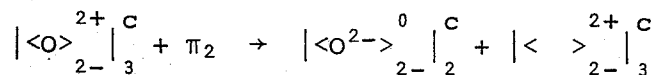
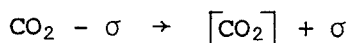
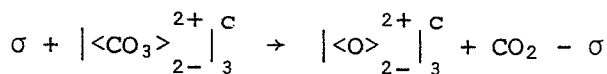
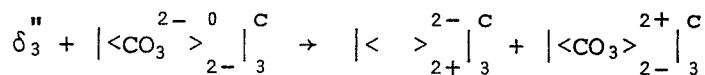
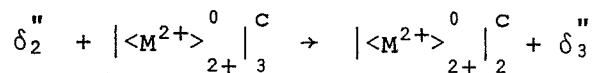
Le défaut diffusant est $\delta_2'' = \left| \langle \rangle_{2-}^{2+} + 2(h^+)^+ \right|_2$. Il est créé à l'interface b où le réseau 2 se construit par la réaction de saut de M dans PO₂ :



unité de construction du réseau 2



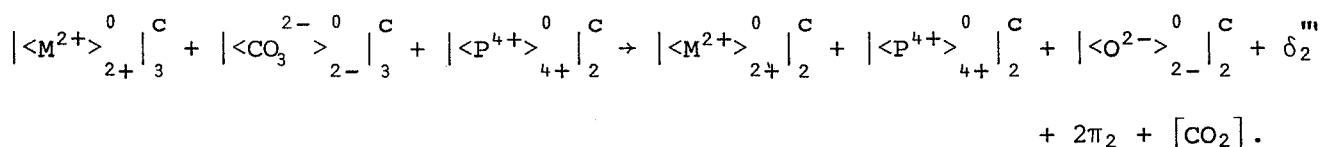
On note également la destruction d'une unité de construction du réseau 1. π_2 et δ_2'' diffusent vers c, où on a finalement la consommation de MCO₃ (fig. II-5-c).



Quand nous envisageons un circuit d'oxygène gazeux, nous avons la suppression de la diffusion de π_2 et consommation sur place de cette lacune anionique grâce à l'apport direct de l'oxygène gazeux à l'interface b ou indirect grâce à une diffusion du défaut prédominant du réseau 1. Par ailleurs, à l'interface c, l'espèce $\left| \text{O}^{2+} \right|_{2-}^3$ conduit à une lacune anionique et à la libération de l'oxygène gazeux.

II-2-2-3-4 - MPO₃ POSSEDE DES LACUNES CATIONIQUES P

Le défaut est $\delta_2''' = \left| < >_{4+}^{4-} + 4(h^+) \right|_2^+$ créé à l'interface c où le réseau 2 s'élabore après l'attaque du carbonate déstabilisé par le saut d'un atome P du réseau 2 dans le réseau 3. La réaction s'écrit de façon globale :



Les défauts en oxygène et en cation P ainsi créés évoluent ensuite de façon analogue à celles déjà vues dans les cas précédemment traités (fig. II-5-c).

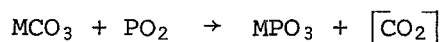
II-2-2-4 - CONCLUSION ET ESSAI DE GENERALISATION

Une étude plus complète et faisant intervenir simultanément les différents types de défauts considérés ci-dessus peut être menée.

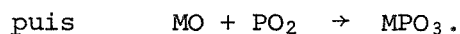
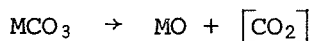
Le mécanisme global apparaît alors comme la superposition des cas idéaux traités ici, d'une manière analogue à celle employée avec succès dans les réactions gaz-solide.

Le traitement que nous avons adopté consiste à faire diffuser dans les oxydes étudiés les défauts prédominants de ceux-ci. Les réactions de création ou de consommation de ces défauts se font à des interfaces différents selon le type d'oxyde rencontré et selon l'intervention ou l'absence d'intervention de l'oxygène gazeux. La circulation de ces défauts permet l'élaboration de la nouvelle phase au détriment de PO₂ et MCO₃. La formation de MPO₃ s'effectue à l'interface MPO₃/MCO₃ si MPO₃ est à lacunes cationiques P ou à cations interstitiels P. Quand ce sont les défauts en M (lacunes ou interstitiels) qui prédominent dans MPO₃, sa formation s'effectue à l'interface PO₂/MPO₃.

Par ailleurs, nous avons pu constater que la réaction :



ne peut être considérée simplement comme la succession d'une réaction de décomposition et d'une réaction à l'état solide :



En effet, la réaction de décomposition de l'anion CO_3^{2-} n'est pas spontanée mais initiée par un transfert de charge assuré par le défaut du réseau 2 : ceci explique entre autres choses qu'un carbonate pur, stable à la température choisie puisse effectivement réagir lorsqu'il est mis en contact avec un oxyde à cette température.

Nous avons montré également que le transport d'oxygène d'une interface à un autre peut être assuré par diffusion de lacunes ; il ne s'effectue pas nécessairement par la phase gazeuse ; cela rejoint les hypothèses proposées par SCHMALZRIED dans sa théorie de formation des spinelles (cf § 2-1-2). Néanmoins, la possible intervention de l'oxygène par la phase gazeuse, ainsi que la libération de $[\text{CO}_2]$ permettent de prévoir une action particulière de ces gaz sur la vitesse de réaction.

Ce genre de mécanisme est généralisable à d'autres types de réactions solide-solide. Prenons comme exemple la réaction de formation du spinelle ZnAl_2O_4 à partir de l'oxyde de zinc et de l'alumine.

- le transport de matière dans l'aluminate de zinc est assuré par la diffusion d'un défaut à base de zinc, soit du zinc en position interstitielle, soit une lacune de zinc (cf § 2-1-2).

- le défaut prédominant de l'oxyde de zinc est un cation de zinc interstitiel.

- l'alumine présente une transition entre deux types de défauts, mais, pour des pressions d'oxygène modérées, son défaut prédominant est constitué de lacunes cationiques (75).

Nous allons adopter des notations analogues à celles utilisées précédemment et repérer les phases Al_2O_3 , ZnAl_2O_4 , ZnO par les indices 3, 2, 1.

La littérature disponible ne spécifie pas la nature exacte du défaut du spinelle ; nous supposerons que c'est un cation interstitiel de zinc :

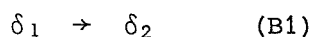
L'écriture du mécanisme prendra pour modèle la formulation énoncée au paragraphe 2-2-3-2 de ce chapitre, dans le cas particulier d'un composé ternaire à cations interstitiels.

δ_1 , δ_2 , δ_3 vont désigner les défauts prédominants des réseaux 1, 2 et 3.

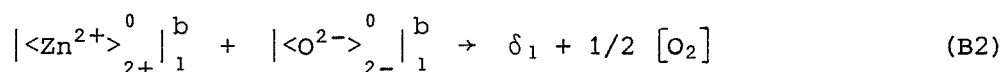
Dans le cas d'une participation de l'oxygène gazeux à la réaction on peut écrire l'enchaînement des étapes suivantes :

- à l'interface b : ($\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$) :

. création de δ_2 (par échange de zinc interstitiel entre les réseaux 1 et 2).



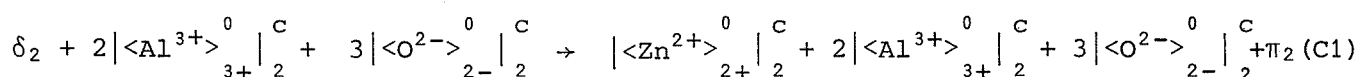
. disparition d'une unité de construction ZnO et restitution d'un atome d'oxygène gazeux : (peut avoir lieu à l'interface a).



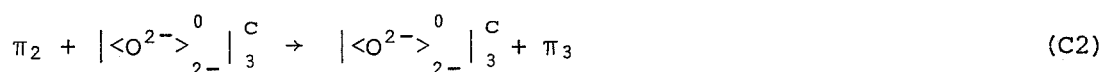
- diffusion du défaut δ_2 de l'interface b ($\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$) à l'interface c ($\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$)

- à l'interface c : ($\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$)

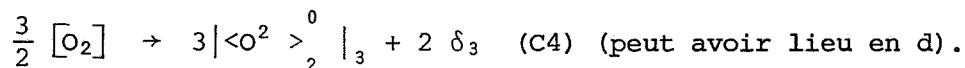
. édification du réseau spinelle et disparition d'une unité Al_2O_3



. consommation de π_2 (par échange avec le réseau 3).



. disparition d'une unité de construction Al_2O_3 et prélèvement d'un atome d'oxygène gazeux :



La superposition des étapes B1, B2, C1, C2, C3, C4 correspond bien à la réaction totale étudiée.

Une analogie de même type avec le paragraphe 2-2-3-4 permettrait de formuler le mécanisme correspondant au cas d'un défaut du spinelle lacunaire en zinc

Les exemples précédents montrent bien que notre mécanisme peut facilement se généraliser à tout type de réaction solide-solide d'addition.

L'écriture en étapes élémentaires permet de calculer la vitesse de réaction dans différentes hypothèses de processus limitants.

La comparaison avec l'expérience des lois théoriques obtenues pour la variation de cette vitesse en fonction de la pression d'oxygène pourrait permettre de préciser la nature du défaut de l'aluminate.

Nous avons examiné dans ce paragraphe les différents aspects du mécanisme d'une réaction solide-solide, en raisonnant sur un milieu réactionnel délimité par des interfaces bien définis. Une telle démarche décrit bien la réalité dans le cas d'échantillons se présentant sous forme de pastilles accolées ; elle peut rendre compte également des phénomènes se déroulant au niveau du contact entre deux grains.

Mais, lorsque l'échantillon se présente sous la forme d'un mélange pulvérulent de deux produits, l'interface réactionnel est discontinu, il est constitué d'un très grand nombre d'interfaces élémentaires localisés aux points de contact entre grains différents.

Les facteurs "physicochimiques" (pression de gaz, température) ont toujours une influence, car ils interviennent au niveau de chaque domaine réactionnel élémentaire. Mais d'autres facteurs vont maintenant devenir prépondérants ; nous les avons nommés facteurs morphologiques ou de configuration : sans modifier la cinétique au niveau de chaque petit domaine, ils vont déterminer la surface totale de l'interface et donc avoir une action sur la vitesse globale de la transformation.

Leur rôle va être précisé par des modèles théoriques simples, que nous allons développer maintenant.

II-3 - ASPECTS THEORIQUES DU ROLE DE QUELQUES PARAMETRES MORPHOLOGIQUES D'UN MELANGE PULVERULENT

II-3-1 - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Comme cela a été rappelé au premier paragraphe de ce chapitre, les modèles décrivant une réaction entre deux poudres sont pour la plupart inspirés des deux hypothèses suivantes proposées par JANDER (43).

- les grains du composé dans lesquels la réaction avance sont des sphères identiques entre elles.

- la surface des grains de ce composé est complètement couverte par l'autre, et le contact s'effectue donc tout au long de cette surface qui constitue l'interface réactionnel.

Il est bien évident que ces deux hypothèses ne peuvent rendre rigoureusement compte de la réalité d'un mélange pulvérulent de deux composés A et B de granulométries à priori quelconques.

En effet, d'une part, même avec des méthodes sophistiquées de séparation de grains, il n'est pas possible d'obtenir une granulométrie rigoureusement uniforme ; d'autre part, même dans le cas d'une poudre compacte, le nombre de contacts entre un grain A et ses voisins est limité par des considérations d'ordre géométrique et les contacts entre grains de même espèce de type grain A/grain A ou grain B/grain B réduisent l'étendue de l'interface réactionnel.

Il est donc nécessaire de revenir sur les hypothèses de JANDER et d'aborder le traitement théorique du problème des mélanges pulvérulents d'un autre point de vue.

II-3-1-1 - PRISE EN COMPTE DE LA DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE

La répartition granulométrique dans une poudre composée de grains sphériques inégaux peut être caractérisée par une fonction de distribution $f(r)$; la proportion des grains d'un échantillon dont le rayon est compris entre r et $r + dr$ est alors $f(r)dr$.

Les différentes lois cinétiques établies pour des grains de rayon r se mettent sous la forme $F(\lambda, t, r) = 0$.

On peut donc calculer à un instant t le degré d'avancement $\lambda(r, t)$ relatif à tous les grains de rayon r donné. Pour prendre en compte la répartition granulométrique réelle, il suffit de pondérer la fonction $\lambda(r, t)$ par la loi de distribution $f(r)$; on obtient ainsi l'expression du degré d'avancement global :

$$\lambda(t) = \int_0^{\infty} f(r) \cdot \lambda(r, t) dr.$$

Ce raisonnement, à quelques variantes près a été appliqué aux lois de JANDER (80), VALENSI-CARTER (81) et SERIN-ELICKSON (82).

Cependant, on a toujours conservé une des hypothèses de JANDER, à savoir que les grains d'un des constituants sont complètement entourés par l'autre.

II-3-1-2 - EVALUATION DU NOMBRE DE CONTACTS ENTRE GRAINS

C'est KOMATSU (83) qui le premier est revenu sur cette hypothèse en la remplaçant par les suivantes :

- . une réaction ne démarre qu'aux points (ou zones) de contact entre les composés A et B.
- . la vitesse de la réaction est proportionnelle à ce nombre de points de contact.
- . le nombre de points de contact dépend du temps.
- . le mélange réactionnel est constitué de particules de taille voisine.

Sous réserve de quelques hypothèses supplémentaires, KOMATSU exprime en fonction de la composition du mélange de grains, le nombre initial de points de contact. Son évolution au cours de la réaction est représentée par une fonction du temps complètement empirique.

Nous avons repris certaines des hypothèses de cet auteur pour élaborer des modèles théoriques permettant de prévoir l'influence des paramètres morphologiques sur la réaction.

II-3-2 - MODELES THEORIQUES CONDUISANT AU CALCUL DE L'INTERFACE REACTIONNEL ENTRE DEUX PRODUITS A ET B PULVERULENTS

Pour définir cet interface dans un mélange A-B quelconque, il faudrait connaître :

- le nombre de contacts entre grains A et grains B (contacts "utiles")
- la proportion de ces contacts pour lesquels la réaction a effectivement lieu localement (contacts "efficaces")
- la forme de l'interface réactionnel élémentaire entre un grain A et un grain B
- la surface de cet interface et son évolution au cours de la réaction.

Tous ces paramètres ne sont pas accessibles simplement à l'expérimentateur, mais celui-ci peut jouer sur les facteurs macroscopiques suivants :

- l'état granulométrique de chacun des constituants du mélange
- le mode de préparation du milieu réactionnel (procédé de mélange, pastillage par exemple)
- la composition du mélange des deux constituants.

L'évaluation de l'étendue de l'interface réactionnel pour un mélange de deux poudres A et B quelconques est pratiquement impossible dans le cas le plus général.

Nous proposons ici une approche du problème en adoptant des hypothèses simplificatrices correspondant à des cas limites.

II-3-2-1 - HYPOTHESES DE TRAVAIL

- On suppose que tous les grains des composés A et B ont une forme identique ; ce sont des sphères de rayons respectifs r_A et r_B , de volumes respectifs v_A et v_B .

- On suppose que la réaction démarre et se développe exclusivement autour des zones de contact entre grain A et grain B, ce qui exclue des phénomènes de diffusion en surface et en phase gazeuse trop importants. D'autre part, faute de savoir évaluer la proportion de contacts efficaces, on peut sans doute à juste titre supposer que le nombre de contacts efficaces N_e est fonction croissante du nombre de contacts utiles N_u ; nous poserons que N_e et N_u sont proportionnels.

- La vitesse de la réaction entre les solides A et B est proportionnelle à l'aire de l'interface global A-B noté A . $A = \sum_i a_i$ (a_i aire interfaciale correspondant au $i^{\text{ème}}$ contact A-B). Nous poserons $a_i \neq \text{cte} = a_o$, l'aire interfaciale A est donc le produit de l'aire élémentaire a_o par le nombre de contacts efficaces A-B.

A condition de supposer que tous les contacts A-B sont et restent identiques, la vitesse de la réaction est alors proportionnelle au nombre de contacts A-B.

- L'aire élémentaire a_o est une fonction de la forme et de la dimension des grains ; pour l'évaluer très exactement, il faudrait connaître le processus de création de l'interface réactionnel entre un grain A et un grain B.

En l'absence de tels renseignements, il faut se contenter de modèles simples tels que le suivant :

La zone de contact entre deux grains sphériques A et B se réduit théoriquement à un point, mais, par les divers phénomènes évoqués précédemment, l'interface réactionnel déborde sans doute assez largement de cette zone. Dans le cas où le rayon r_A du grain A est inférieur au rayon r_B du grain B, il nous semble qu'un bon ordre de grandeur de l'interface a_o est donné par la projection sur la surface sphérique du grain B des points de la surface du grain A (cf. figure II-6).

Un calcul simple permet d'obtenir :

$$a_o = \alpha \cdot 2\pi r_B^2 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{r_A^2}{r_B^2}} \right) \text{ où } \alpha \text{ est un coefficient correctif.}$$

Dans certains cas limites, l'expression de a_o se simplifie :

$$\begin{aligned} \text{• } r_A &= r_B & a_o &= 2\alpha\pi r_A^2 = 2\alpha\pi r_B^2 \\ \text{• } r_A &\ll r_B & a_o &= \alpha\pi r_A^2 \end{aligned}$$

TABLEAU II-1

V_A (V_B)	Volume molaire de A (de B)
M_A (M_B)	Masse molaire de A (de B)
ρ_A (ρ_B)	Masse volumique de A (de B)
v_A (v_B)	Volume d'un grain A (B)
r_A (r_B)	Rayon d'un grain A (B)
m_A (m_B)	Masse de A (B) dans l'échantillon
n_A (n_B)	Nombre de moles de A (B) dans l'échantillon
N_A (N_B)	Nombre de grains A (B) dans le mélange
S_A (S_B)	Surface extérieure de tous les grains A (B)
m	Masse de l'échantillon de mélange
n	n_B/n_A rapport stoechiométrique
z	Nombre de proches voisins d'un grain (modèle 1)
a_0	Aire interfaciale élémentaire
K_B, K_B', K_B''	Constantes ne dépendant que de B
α', α''	Constantes relatives à la forme de l'interface élémentaire

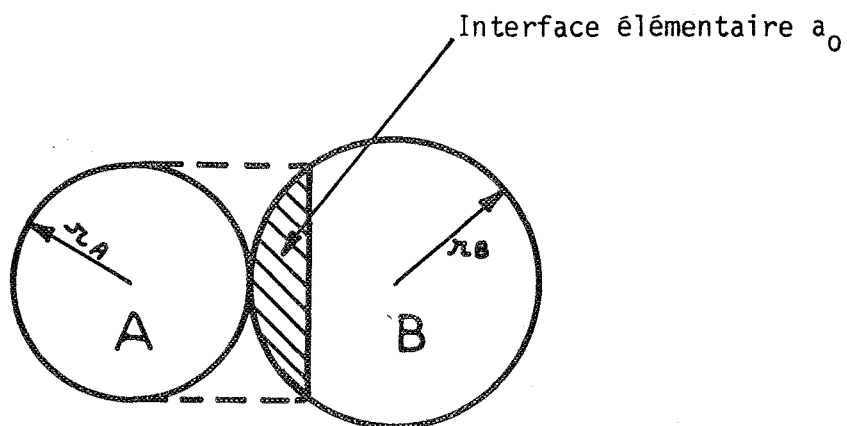


FIGURE II-6 - Contact entre un grain A et un grain B

En adoptant ces hypothèses simplificatrices, on peut, dans des cas simples correspondant à des mélanges limites calculer le nombre de contacts entre grains A et grains B et en déduire l'expression de la vitesse de la réaction.

Le problème peut être résolu dans les deux cas où les granulométries des produits de départ sont, soit très voisines, soit très différentes.

II-3-2-2 - MELANGE DE DEUX CONSTITUANTS DE GRANULOMETRIES VOISINES -
MODELE n° 1

On suppose dans ce paragraphe que les grains A et B ont des tailles voisines : $v_A \neq v_B$.

Le nombre de contacts A-B va être calculé pour un échantillon de mélange de masse m, caractérisé par le rapport stoechiométrique $n : n_B$ et n_A étant le nombre de moles de B et A présentes dans l'échantillon, on définit n par le rapport n_B/n_A .

On suppose que chaque grain est entouré de z proches voisins en contact avec lui. On note par M_A , V_A , m_A , N_A respectivement, la masse molaire de A, son volume molaire, la masse du constituant A et son nombre de grains dans l'échantillon étudié. Des notations analogues, affectées de l'indice B sont employées pour le produit B. L'ensemble des symboles et notations utilisés sont rassemblés dans le tableau récapitulatif II-1. Cherchons la relation entre N_A et n ; nous avons :

$$N_A = n_A \frac{V_A}{v_A}$$

$$N_A = \frac{m}{M_A + nM_B} \frac{V_A}{v_A} \quad (1) \quad \text{où } \frac{m}{M_A + nM_B} = n_A \text{ est le nombre de moles de A présentes dans le mélange}$$

$$\text{et } \frac{V_A}{v_A} \text{ le nombre de grains A contenus dans une mole de A}$$

$$\text{de même : } N_B = \frac{m}{M_A + nM_B} n \cdot \frac{V_B}{v_B} \quad (2).$$

Si on veut calculer le nombre N_{AB} de contacts entre N_A grains A et N_B grains B, on est ramené aux problèmes de dénombrement de paires qui se posent dans le traitement des modèles de solutions. Adoptons pour cela le modèle de BRAGG et WILLIAMS (84) : nous supposons que chaque cellule élémentaire (c'est-à-dire un grain et son environnement de proches voisins) a la même composition que le

mélange global, il n'existe alors aucune tendance à une agglomération préférentielle des grains et le nombre N_{A-B} des paires A-B s'écrit :

$$N_{A-B} = z \cdot \left(\frac{N_A}{N_A + N_B} \right) \left(\frac{N_B}{N_A + N_B} \right) (N_A + N_B)$$

dans cette expression, z désigne le nombre de proches voisins d'un grain A ou B, ce nombre ne peut évidemment être constant que dans la mesure où les volumes des grains A et B restent très voisins.

En utilisant les égalités (1) et (2), il vient :

$$N_{A-B} = z V_A V_B \frac{m \cdot n}{M_A + n M_B} \frac{1}{V_A v_B + V_B v_A \cdot n} \quad (3)$$

Cette expression du nombre de contacts entre grains de nature différente est calculée pour la configuration initiale du mélange. Il peut cependant arriver qu'au cours de la réaction, la configuration du système évolue et qu'apparaissent ou disparaissent certains contacts efficaces.

Les modèles présentés ici ne tiennent pas compte de ce phénomène, d'ailleurs difficile à cerner ; ils supposent que le nombre N_{A-B} de points de contact reste constant, ce qui d'ailleurs est une représentation d'autant meilleure de la réalité que le degré d'avancement n'est pas trop important.

La vitesse de la réaction entre A et B étant proportionnelle à N_{A-B} , le degré d'avancement l'est aussi. Soit une réaction d'addition, avec dégagement gazeux, du type : $A(s) + B(s) \rightarrow C(s) + [G](g)$; l'échantillon (A-nB) de masse initiale m , connaît une variation de masse Δm de la forme :

$$\Delta m = k(t) \cdot N_{AB} \cdot a_0 \quad (4)$$

La fonction $k(t)$ représente la perte de masse élémentaire par unité de surface, au niveau d'un contact A-B : elle fait intervenir la loi cinétique déterminée par le processus limitant de la réaction.

La valeur de a_0 a été calculée plus haut ; dans le cas très particulier où $r_A = r_B$, on montre aisément que : $a_0 = \alpha' v_A^{2/3} = \alpha' v_B^{2/3}$ où α' est une constante.

Des équations (3) et (4) on déduit l'expression suivante :

$$\Delta m = k(t) \cdot z \cdot V_A \cdot V_B \cdot \frac{mn}{M_A + n M_B} \frac{a_0}{V_A v_B + V_B v_A \cdot n} \quad (5)$$

Pour des valeurs de n supérieures à l'unité, on peut exprimer l'avancement de la réaction par le taux de conversion λ_A du constituant le moins abondant dans le mélange :

$$\lambda_A = \frac{\Delta m}{\Delta m_\infty} \quad \text{avec} \quad \Delta m_\infty = M_G \cdot \frac{m_A}{M_A} = M_G \cdot n_A$$

où m_A est la masse de A présent dans le mélange et M_G , la masse molaire du gaz de la réaction.

$$\text{On a vu plus haut que : } n_A = \frac{m}{M_A + nM_B}$$

On déduit facilement de l'expression (5) :

$$\lambda_A = \frac{k(t)}{M_G} z \cdot V_A \cdot V_B \frac{n a_0}{v_B V_A + n v_A V_B} \quad (6)$$

de même, pour $n < 1$:

$$\lambda_B = \frac{k(t)}{M_G} z \cdot V_A \cdot V_B \frac{a_0}{v_B V_A + n v_A V_B} \quad (7)$$

Pour une valeur donnée de t et pour des granulométries bien fixées, on peut représenter les variations de Δm et λ_A en fonction de la composition n du mélange.

La courbe $\Delta m(n)$ présente un maximum en fonction de n (fig. II-7 a1).

La courbe $\lambda_A(n)$ est constamment croissante, d'allure homographique et comporte une asymptote horizontale quand n devient très grand (fig. II-7-b1). Lorsque les grains A et B ont des dimensions assez voisines, ce premier modèle permet donc de prévoir l'influence du rapport stoechiométrique sur l'avancement de la réaction ; il rend également compte des effets sur la vitesse de la réaction, de la granulométrie des produits A et B (par les facteurs v_A et v_B) et de la compacité de l'échantillon (par le facteur z).

Examinons maintenant le second modèle limite.

II-3-2-3 - MELANGE DE DEUX CONSTITUANTS DE GRANULOMETRIES TRES DIFFERENTES MODELES 2a et 2b.

On suppose par exemple que le volume des grains B est très supérieur à celui des grains A.

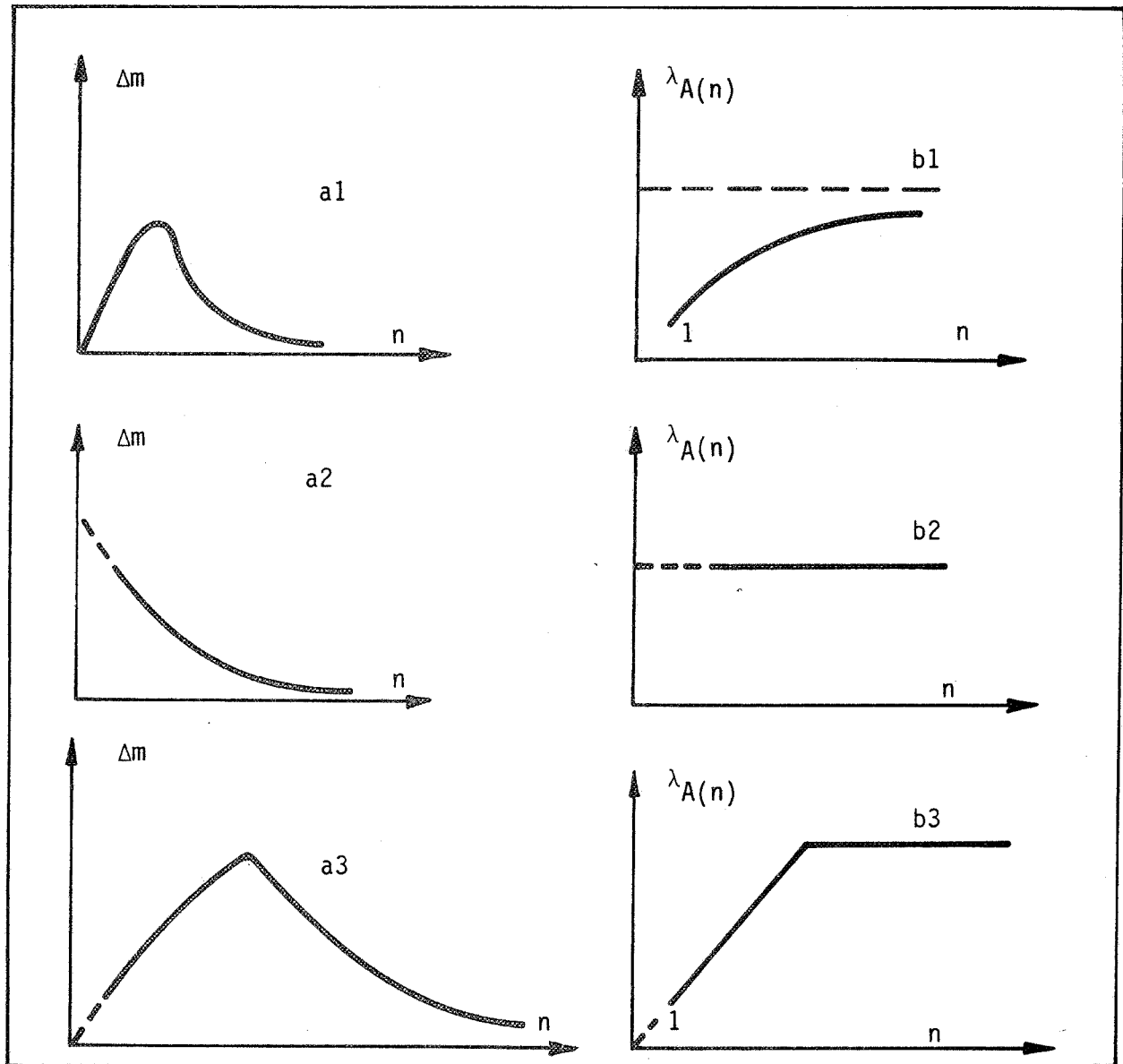


FIGURE II-7 - Courbes $\Delta m(n)$ et $\lambda_A(n)$ prévues par les différents modèles théoriques.

Les grains du composé B, beaucoup plus gros que ceux du composé A, imposent donc la forme et les dimensions d'un quasi réseau dont ils occupent les noeuds, l'espace libre étant occupé par les petits grains de A.

On suppose que, dans toute l'étendue de l'échantillon, les grains de B sont disposés avec régularité. Pour un volume total et un type d'arrangement donnés, l'espace libre offert aux grains A est indépendant du volume effectif v_B des grains B ; le volume intergranulaire total V_i s'écrit sous la forme :

$$V_i = K_B'' \cdot m_B$$

K_B'' est une constante qui traduit la compacité de l'empilement des grains B.

Par conséquent, le nombre N_d de "sites" disponibles pour les grains A est :

$$N_d = \frac{V_i}{v_A} = \frac{K_B'' m_B}{v_A} \quad (8)$$

Un certain nombre de ces positions interstitielles conduisent effectivement à des contacts A-B utiles pour la réaction.

Un raisonnement simple permet d'écrire que le nombre de sites de A utiles est proportionnel à la surface extérieure S_B de l'ensemble des grains B et inversement proportionnel à l'aire interfaciale a_o dont la valeur dans ce cas particulier est : $\alpha \pi r_A^2$.

$$S_B = 4\pi r_B^2 N_B = 3^{2/3} (4\pi)^{1/3} \left[\frac{4}{3}\pi r_B^3 N_B \right]^{2/3} N_B^{1/3}$$

Le facteur entre crochets représente le volume occupé par N_B grains B ; on peut donc écrire :

$$S_B = 3^{2/3} (4\pi)^{1/3} (m_B/\rho_B)^{2/3} \cdot N_B^{1/3} = K_B'' m_B^{2/3} N_B^{1/3} \text{ où } \rho_B \text{ est la masse volumique du composé B et } K_B'' \text{ une constante ne dépendant que de B :}$$

$$K_B'' = (4\pi)^{1/3} \left(\frac{3}{\rho_B} \right)^{2/3}$$

Le nombre N_u de sites utiles que peut occuper A est donc :

$$N_u = \frac{K_B'' m_B^{2/3} \cdot N_B^{1/3}}{a_o} = \frac{K_B' m_B^{2/3} N_B^{1/3}}{v_A^{2/3}} \quad (9), \text{ car } a_o = \alpha' v_A^{2/3}$$

A ce stade du raisonnement, il importe de se demander si tous les sites offerts à A, utiles ou non pour la réaction sont équiprobables, c'est-à-dire s'il n'y a pas d'interaction préférentielle A-A ou B-B (de nature électrostatique notamment dans le cas des petits grains), ou bien si la pesanteur ne tasse pas les grains d'un composé d'une manière non aléatoire.

Modèle 2a : Toutes les positions de A sont équiprobables à priori

En première approximation, on suppose qu'est réalisée la configuration la plus probable, c'est-à-dire que la proportion de grains en position utile est égale à la proportion de sites utiles qui leur sont offerts ; par conséquent :

$$\frac{N_{A-B}}{N_A} = \frac{N_u}{N_d}$$

En reportant les expressions (8) et (9) des valeurs de N_u et N_d , on obtient :

$$\frac{N_{A-B}}{N_A} = \frac{K_B}{K_B} \left(\frac{N_B}{m_B} \right)^{1/3} v_A^{1/3}$$

Compte tenu du fait que : $m_B = N_B v_B \rho_B$, on peut écrire :

$$N_{A-B} = K_B \left(\frac{v_A}{v_B} \right)^{1/3} N_A$$

Comme précédemment, on a : $\Delta m = k(t) \cdot a_o \cdot N_{A-B}$; en utilisant l'expression (1), on obtient :

$$\Delta m = k(t) \cdot K_B \cdot \frac{v_A^{2/3}}{v_A^{2/3} \cdot v_B^{1/3}} \cdot \frac{m \cdot a_o}{M_A + nM_B} = \alpha' k(t) \cdot K_B \cdot \frac{v_B^{1/3}}{v_B^{1/3}} \cdot \frac{m}{M_A + nM_B} \quad (10)$$

d'autre part, pour $n > 1$:

$$\lambda_A = \frac{k(t)}{M_G} K_B \frac{v_A^{2/3}}{v_A^{2/3} \cdot v_B^{1/3}} \cdot a_o = \alpha' \frac{k(t)}{M_G} K_B \frac{v_A^{1/3}}{v_B^{1/3}} \quad (11)$$

de même, pour $n < 1$:

$$\lambda_B = \frac{k(t)}{M_G} K_B \frac{v_A^{2/3}}{v_A^{2/3} \cdot v_B^{1/3}} \cdot \frac{a_o}{n} = \alpha' \frac{k(t)}{M_G} \cdot K_B \frac{v_A^{1/3}}{v_B^{1/3}} \frac{1}{n} \quad (12)$$

Le modèle suppose que l'un des constituants, B en l'occurrence impose la forme d'un réseau ; il est bien évident que cette hypothèse n'a un sens que si B est suffisamment abondant comparativement à A ; par conséquent, le modèle ne peut être pris en compte que pour des valeurs de $n (= \frac{n_B}{n_A})$ supérieures à une certaine limite.

Dans le domaine de validité du modèle, on peut représenter Δm et λ_A en fonction de n à t constant ; la courbe $\Delta m(n)$ est un arc d'hyperbole constamment décroissant (fig. II-7-a-2) ; $\lambda_A(n)$ est représenté par une droite horizontale (fig. II-7-b-2).

REMARQUE : Si, au contraire $v_A \gg v_B$, il suffit de reprendre le même raisonnement que précédemment.

Les résultats obtenus se déduisent de ceux du cas traité plus haut, en remplaçant A, B, n respectivement par B, A, $1/n$, ce qui donne :

$$\Delta m = \alpha' k(t) \cdot K_A \frac{v_B}{v_A^{1/3}} \frac{m \cdot n}{M_A + n M_B}$$

$$\text{pour } n > 1 : \lambda_A = \frac{\alpha' k(t)}{M_G} K_A \frac{v_B}{v_A^{1/3}} n$$

$$\text{pour } n < 1 : \lambda_B = \frac{\alpha' k(t)}{M_G} K_A \frac{v_B}{v_A^{1/3}}$$

Modèle 2b : Toutes les positions de A ne sont pas équiprobables

S'il existe une interaction forte entre les grains A et les grains B, de type électrostatique par exemple, les sites utiles, c'est-à-dire adjacents aux grains de B sont occupés préférentiellement par les grains A, et ce jusqu'à saturation ; après quoi, les grains A en excès occupent les autres sites disponibles qui eux ne sont pas utiles (contacts A-A), tout au moins, au début de la réaction :

Il existe donc une valeur de A notée $N_{A \text{ lim}}$ telle que :

$$N_A < N_{A \text{ lim}}$$

$$N_{A-B} = N_A$$

$$N_A > N_{A \text{ lim}}$$

$$N_{A-B} = N_{A \text{ lim}} \text{ (saturation)}$$

$N_{A \text{ lim}}$ est le nombre de sites utiles offerts à A, noté N_u dans le paragraphe précédent ; l'expression (9) donne sa valeur :

$$N_{A \text{ lim}} = \frac{K_B' m_B^{2/3} \cdot N_B^{1/3}}{N_A^{2/3}}$$

Cette valeur de N_A correspond à une valeur limite n_{lim} de n qui se déduit facilement de l'expression (1) ; sachant d'autre part que :

$$m_B = \frac{m \cdot n \cdot M_B}{M_A + n M_B}, \text{ on trouve : } n_{\text{lim}} = \frac{V_A}{V_B} \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{1/3} \frac{1}{M_B^{2/3}} \frac{1}{K_B'}$$

On peut donc écrire que :

- Si n est inférieur à n_{lim} , alors $N_A > N_{A \text{ lim}}$

$$\text{et } N_{A-B} = N_{A \text{ lim}} = \frac{K_B' M_B^{2/3} \cdot V_B^{1/3}}{V_A^{2/3} V_B^{1/3}} \cdot \frac{m \cdot n}{M_A + n M_B} \quad (\text{mélange saturé en A})$$

$$\Delta m = a_0 k(t) \cdot N_{AB} \quad \text{avec } a_0 = \alpha' V_A^{2/3}$$

$$\Delta m = \alpha' k(t) \cdot K_B' \cdot \left(\frac{V_B}{V_B} \right)^{1/3} \cdot M_B^{2/3} \frac{m \cdot n}{M_A + n M_B} \quad (12)$$

$$\text{d'où } \lambda_A = \frac{\alpha' k(t)}{M_G} \cdot K_B' \cdot \left(\frac{V_B}{V_B} \right)^{1/3} M_B^{2/3} n \quad (13) \quad \text{pour } n > 1$$

$$\lambda_B = \alpha' \frac{k(t)}{M_G} K_B' \cdot \left(\frac{V_B}{V_B} \right)^{1/3} M_B^{2/3} \quad (14) \quad \text{pour } n < 1$$

- Si n est supérieur à n_{lim} , alors $N_A < N_{A \text{ lim}}$

$$\text{et } N_{A-B} = N_A = \frac{m}{M_A + n M_B} \frac{V_A}{V_A} \quad (\text{mélange non saturé en A})$$

$$\text{d'où } \Delta m = \alpha' k(t) \frac{V_A}{V_A^{1/3}} \frac{m}{M_A + n M_B} \quad (15)$$

$$\lambda_A = \alpha' \frac{k(t)}{M_G} \frac{V_A}{V_A^{1/3}} \quad (16) \quad \text{pour } n > 1$$

$$\lambda_B = \alpha' \frac{k(t)}{M_G} \frac{V_A}{V_A^{1/3}} \frac{1}{n} \quad (17) \quad \text{pour } n < 1$$

Les courbes $\Delta m(n)$ et $\lambda_A(n)$ sont représentées à t constant sur les figures II-7-a-3 et II-7-b-3 respectivement, dans le cas où n_{lim} est supérieur à un.

$\Delta m(n)$ présente un maximum pour $n = n_{lim}$.

$\lambda_A(n)$ comporte une partie linéaire croissante jusqu'à $n = n_{lim}$, suivie d'un palier horizontal.

Les réserves formulées au paragraphe précédent quant aux limites de validité d'un tel modèle restent valables.

REMARQUE : le cas où v_A serait au contraire très supérieur à v_B se traiterait de la même manière ; on le déduit du cas précédent en remplaçant A, B, n respectivement par B, A et $1/n$. Les courbes $\Delta m(n)$, $\lambda_A(n)$, $\lambda_B(n)$ obtenues alors ont exactement la même allure que leurs homologues précédentes.

Le problème le plus général d'un mélange de grains de forme quelconque et de dimensions variables ne peut certainement pas être modélisé, seules des méthodes de simulation mathématique et statistique pourraient peut-être conduire à l'évaluation du nombre de contacts. Les deux modèles théoriques présentés ici, même s'ils ne rendent compte que de cas très particuliers ont l'avantage de traiter de façon simple les deux aspects extrêmes que peut présenter un mélange. Ces deux cas limites interviennent donc sans doute d'une façon importante dans la description du cas réel. Ces deux modèles permettent d'autre part de prévoir l'influence de paramètres aussi divers que la taille des grains, la compacité et la composition du mélange réactionnel. Leur confrontation à l'expérience permettra de tester leur validité.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE LA REACTION DE SYNTHESE DU METATINATE DE BARYUM

INTRODUCTION A LA DEUXIEME PARTIE

La réaction de formation du titanate de baryum BaTiO_3 à partir du carbonate de baryum BaCO_3 et du dioxyde de titane TiO_2 présente à plusieurs titres un grand intérêt. Elle permet, d'une part, de préparer un composé aux applications multiples ; d'autre part, comme toute réaction solide-solide avec dégagement gazeux, elle se prête bien à l'étude expérimentale ; enfin, les travaux qui lui ont été consacrés apportent un bon nombre d'éléments qui vont nous servir de point de départ.

Le titanate de baryum est utilisé en électronique pour ses propriétés ferroélectriques, diélectriques et ses qualités de thermistance (6, 85).

- Pour des températures inférieures à 120°C , il possède un caractère ferroélectrique ; ce dernier n'est pas exploité en tant que tel, mais pour les propriétés piézoélectriques qui en découlent : c'est ainsi que le titanate de baryum intervient comme composant essentiel dans les détecteurs d'ultrasons (86).

- Aux alentours de la température de 120°C pour le produit pur, ou à une température inférieure pour des cristaux mixtes avec d'autres titanates, la constante diélectrique du titanate de baryum est très élevée ; cela permet son utilisation dans des condensateurs de dimension restreinte, mais de capacité importante (87).

- Enfin, un peu au dessus de 120°C , la conductivité du titanate de baryum devient une fonction rapidement décroissante de la température. Ce comportement, anormal pour un semi-conducteur, le fait utiliser comme thermistance à coefficient de température positif (CTP) dans des régulations très fines de température.

De nombreux travaux ont permis d'étudier certains aspects de la réaction de formation du titanate de baryum BaTiO_3 (7, 10, 11, 17, 18, 72, 74, 87, 88, 89, 90) ; dans la deuxième partie de ce mémoire, notre but sera de préciser, compléter ou mettre en évidence certains points, afin d'appréhender de façon globale les principaux phénomènes intervenant lors de la réaction solide-solide particulière :



Nous adopterons la démarche suivante :

- Nous commencerons par rechercher les conditions d'expérience qui permettent à cette réaction de se produire seule dans le système considéré, à l'exclusion de toute autre réaction solide-solide ou solide-gaz.

- Nous essaierons ensuite de déterminer son mécanisme. Pour cela, forts de l'expérience acquise dans le domaine des réactions gaz-solide, nous avons pensé que l'étude de l'influence de l'atmosphère gazeuse sur cette réaction pourrait nous apporter des renseignements utiles, d'autant plus que ce sujet était encore vierge. Les résultats de cette étude et de travaux antérieurs nous permettront effectivement de formuler un mécanisme de réaction dont l'étape limitante est probablement un processus de diffusion.

- Une telle étude serait suffisante, si notre échantillon se présentait initialement sous forme de pastilles accolées, mais nous opérons sur des mélanges pulvérulents de BaCO_3 et de TiO_2 . Or, dans de tels échantillons, ce sont avant tout les facteurs morphologiques liés à chacun des composés et à leur mélange qui déterminent la vitesse. Souvent pris en compte, ces paramètres ne font pas toujours l'objet d'une étude systématique et, en tout cas, leur influence sur la réaction est rarement interprétée. C'est pourquoi leur étude sera reprise en détail et leur rôle expliqué grâce à notre modélisation des phénomènes de contacts entre phases solides.

Nous allons tout d'abord passer en revue les moyens expérimentaux nécessaires pour conduire cette recherche.

- CHAPITRE III -

METHODES ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Pour mener à bien la partie expérimentale de cette étude, nous avons fait appel à un certain nombre de méthodes ou techniques adaptées aux buts que nous poursuivions.

Un broyeur nous a permis de faire varier la granulométrie des constituants du mélange réactionnel, lui même préparé grâce à diverses méthodes de malaxage.

L'examen de la texture des produits a été réalisée au moyen de méthodes classiques : mesures de surfaces spécifiques et microscopie électronique à balayage.

Les phases solides intervenant au cours de la réaction ont été identifiées par radiocristallographie.

Pour déterminer les différents domaines d'existence de phases, ainsi que le degré d'avancement des réactions effectuées à température constante, nous avons fait appel à l'analyse thermogravimétrique (A.T.G.). C'est la seule technique de mesure quantitative que nous ayons pu utiliser dans cette étude ; les essais réalisés en microcalorimétrie n'ont pas fourni de résultats exploitables pour les raisons précisées dans la première partie de ce travail.

III -1 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Le contact entre deux solides peut être réalisé de deux façons différentes:

- chaque solide peut être comprimé sous forme d'une pastille ; les deux disques ainsi obtenus sont accolés, l'interface est alors bien déterminé. Une telle méthode présente cependant quelques difficultés dans le cas de poudres mal agglomérées ou conduisant à des pastilles friables.

- il est également possible de mélanger deux poudres, mais l'interface est alors mal déterminé et sa progression ne peut être suivie directement.

La première méthode a été employée avec succès par quelques auteurs, pour étudier la réaction $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2$, mais elle a nécessité l'emploi de TiO_2 monocristallin (88, 91).

Pour notre part, nous avons opéré sur des poudres polycristallines dont le pastillage s'est avéré très difficile à cause de la friabilité excessive des comprimés obtenus ; d'autre part, de nombreuses craquelures, apparaissant durant le chauffage de l'échantillon réactionnel empêchaient le maintien du contact entre les pastilles, contact nécessaire à la formation du titanate BaTiO_3 .

C'est pourquoi, nous avons dû utiliser exclusivement des mélanges pulvérulents de dioxyde de titane et de carbonate de baryum.

Le dioxyde de titane utilisé est un produit "KOCH-LIGHT" d'une pureté de 99,5 % constitué de rutil avec quelques traces d'anatase.

Le carbonate de baryum est un produit "PROLABO" pour analyses.

Le protocole opératoire se déroule ainsi :

- élaboration de chaque constituant du mélange :

Chacun des deux solides peut être soumis à un broyage à l'aide d'un broyeur planétaire à billes "PULVERISETTE" ; la poudre à broyer est alors contenue dans une jarre de carbure de silicium tournant à grande vitesse pendant la durée voulue. Il est nécessaire d'interrompre régulièrement les opérations, car à la longue, les poudres se collent aux parois de la jarre pour former une croûte. Celle-ci nuit à l'efficacité du broyage et à l'homogénéité des échantillons, elle doit être cassée périodiquement.

Les essais de séparation de tranches granulométriques de chaque produit par tamisage ont échoué, car les fines particules colmatent très vite le grillage du tamis qui ne joue plus alors son rôle. En l'absence d'autres méthodes de séparation, nous avons dû opérer sur des produits dont le spectre granulométrique était assez étalé.

- obtention du mélange :

Les divers échantillons de mélange ont été préparés par mise en contact de quantités respectives de TiO_2 et BaCO_3 correspondant à la composition désirée. Le mélange des deux poudres a pu être réalisé de plusieurs façons différentes :

. soit par malaxage "doux" : grâce à un mélangeur "TURBULA" soumettant à un mouvement d'agitation relativement lent un flacon contenant conjointement les deux poudres. Cette méthode a l'avantage de ne pas modifier au moins en apparence les grains des différents produits.

. soit par suspension commune des deux poudres dans l'alcool méthylique ; après homogénéisation de la suspension par agitation, on fait évaporer l'alcool par chauffage et l'on recueille le mélange pulvérulent sec. Cette méthode donne des résultats assez semblables à la première ; le mélange ne s'est révélé ni plus réactif, ni plus homogène quand il était préparé selon une méthode ou l'autre ; nous avons donc délaissé le procédé de mélange par suspension au profit du procédé de malaxage doux plus facile à mettre en oeuvre.

. soit par malaxage "dur" : au moyen du même broyeur planétaire que précédemment, mais dans des conditions plus douces que pour le broyage. Ce procédé qui se révèle très efficace a le gros désavantage de modifier de façon très sensible l'état granulométrique de certains solides, surtout le carbonate de baryum.

- mise en forme du mélange :

L'échantillon réactionnel peut être utilisé tel qu'il sort de l'opération de malaxage, mais on peut également le mettre sous forme de pastilles en le comprimant grâce à une presse qui permet d'atteindre des pressions de 20 tonnes. force/cm².

III-2 - ETUDE DE LA MORPHOLOGIE DES SOLIDES ET DE LEUR MELANGE

- *microscopie à balayage* :

Un appareil CAMECA MEB 07 permet d'observer la granulométrie de chacun des constituants du mélange pour différentes conditions de broyage ; on peut également examiner la disposition relative des grains dans le mélange.

- *mesures de surfaces spécifiques* :

La méthode B.E.T. est utilisée avec le krypton et l'azote comme gaz adsorbants, à la température de l'azote liquide.

III-3 - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Nous avons identifié les différentes phases intervenant au cours de la réaction chimique par une méthode discontinue d'analyse radiocristallographique.

Pour cela, nous avons utilisé un diffractomètre "CGR THETA 60" équipé d'un compteur proportionnel ; la raie K_{α_1} du cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) est sélectionnée par un monochromateur à cristal courbe de quartz.

Les échantillons, ramenés à la température ambiante, sont étendus sur une plaque de verre dépoli, les diffractogrammes enregistrés sur un appareil potentiométrique "MECI".

III-4 - ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

L'A.T.G. constitue la méthode la mieux adaptée aux réactions mettant en jeu des transferts de masse entre phase solide et phase gazeuse.

L'étude est réalisée au moyen d'une thermobalance symétrique "SETARAM M.T.B. 10-8" équipée d'un enregistreur potentiométrique "SEFRAM" à deux voies permettant le tracé simultané de la température et de la masse de l'échantillon en fonction du temps.

L'échantillon est placé dans une nacelle de quartz maintenue en position invariable dans la zone homogène d'un four par un dispositif électromagnétique qui détecte et compense les variations de masse.

Le chauffage de l'échantillon est réalisé par un four symétrique "SETARAM" permettant d'atteindre des températures de 1000°C ; ce four est commandé par un programmeur-régulateur de température "PRT 3000".

L'enceinte réactionnelle permettant d'opérer sous atmosphère contrôlée comprend un ballon de verre de volume suffisant pour rendre négligeables les variations de pression dues à la réaction ou au chauffage du tube réactionnel. Une pompe à palettes associée à une pompe à diffusion d'huile permet d'obtenir des pressions résiduelles inférieures à 10^{-3} torr, pressions mesurées par une jauge "PIRANI".

Le dispositif d'introduction des gaz comporte des circuits métalliques pour chaque type de gaz. Leur pression est mesurée à l'aide d'un manomètre à mercure ou d'un manomètre à huile pour les faibles valeurs.

Un dispositif de circulation de gaz permet, quand le cas se présente, d'homogénéiser le mélange constituant l'atmosphère gazeuse : il est constitué d'une pompe péristaltique aspirant le gaz en un point de l'enceinte pour le refouler en un autre.

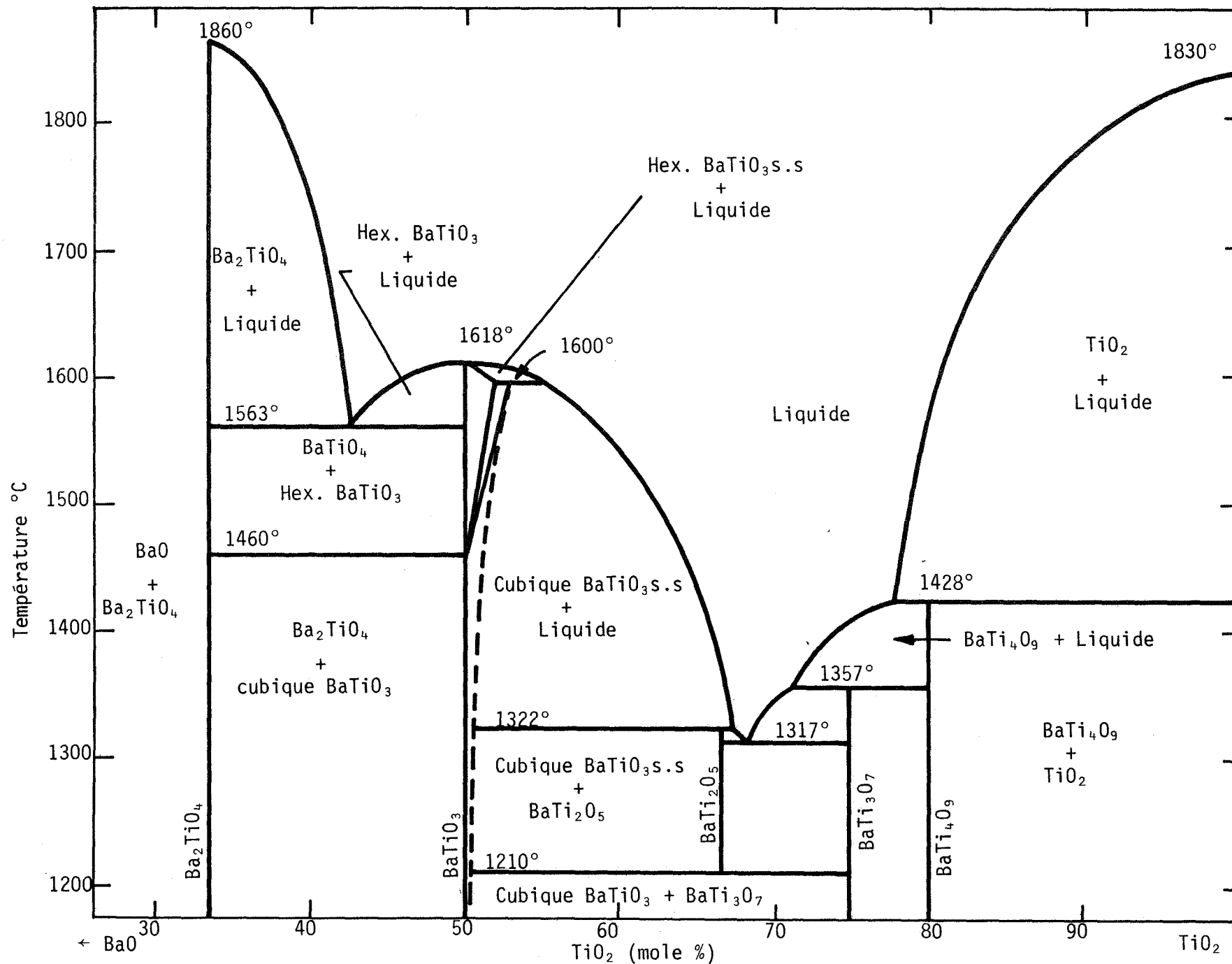


FIGURE IV-1 - Diagramme de phases du système BaO - TiO₂
(d'après RASE and ROY (91))

- CHAPITRE IV -

DOMAINES D'EXISTENCE DES PHASES

IV-1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'étude du système carbonate de baryum-dioxyde de titane révèle l'existence de nombreux composés ternaires de baryum, titane et oxygène de formule chimique $(\text{BaO})_n (\text{TiO}_2)_m$ où m et n sont des nombres entiers. On trouve dans la littérature deux séries de travaux relatifs à ce sujet.

IV-1-1 - LE SYSTEME BaO-TiO_2 A HAUTE TEMPERATURE

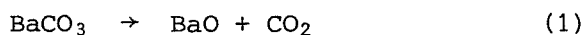
Le diagramme d'existence des phases est bien connu pour des températures supérieures à 1200°C ; le carbonate de baryum est alors décomposé en oxyde de baryum et les auteurs n'envisagent pas la participation de la phase gazeuse aux équilibres qui mettent en jeu des phases liquides et solides. L'étude faite par RASE et ROY (92) met en évidence les titanates suivants : 2BaO-TiO_2 (Ba_2TiO_4), BaO-TiO_2 (BaTiO_3), BaO-2TiO_2 (BaTi_2O_5), BaO-3TiO_2 (BaTi_3O_7), BaO-4TiO_2 (BaTi_4O_9) ; leurs domaines relatifs d'existence sont représentés sur le diagramme établi par ces auteurs et reporté sur la figure IV-1. D'autres travaux ont permis de caractériser également les composés 2BaO-5TiO_2 ($\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) et 2BaO-9TiO_2 ($\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$) (93).

A plus basse température, le carbonate de baryum est beaucoup plus stable ; il participe à des équilibres qui doivent alors être fonction de la pression de dioxyde de carbone. D'autre part, au dessous de 1000°C , les deux titanates de baryum BaTiO_3 (mono- ou métatitanate) et Ba_2TiO_4 (tetraoxotitanate (IV) de dibaryum couramment nommé orthotitanate) sont de loin prépondérants à côté des autres composés ternaires (11, 17, 72, 88).

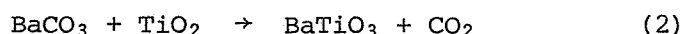
IV-1-2 - LE SYSTEME $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$ A BASSE TEMPERATURE

Le système $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$ peut alors être le siège d'un certain nombre de réactions faisant intervenir le dioxyde de carbone, ce sont :

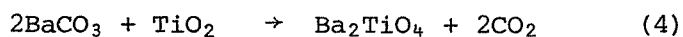
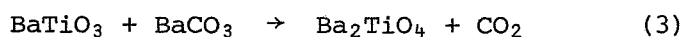
- la réaction de décomposition du carbonate de baryum :



- la réaction de formation du métatitanate de baryum :



- les réactions de formation de l'orthotitanate :



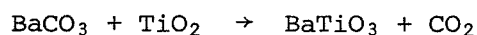
Une manière simple d'étudier ces équilibres est de considérer que les corps solides sont purs dans leur phase et que seul le dioxyde de carbone est présent en phase gazeuse. Dans ces conditions, un système constitué seulement des composés figurant dans l'écriture des équilibres chimiques (1), (2), (3) ou (4) possède une variance égale à l'unité ; la connaissance d'une seule variable intensive suffit alors à déterminer les conditions de l'équilibre considéré.

C'est ainsi que les tables thermodynamiques (94) permettent de calculer à priori les lois de variation de la pression de dioxyde de carbone P_{CO_2} en fonction de la température T , pour chacun des équilibres précédents. La figure IV-2 montre la disposition relative des différentes courbes $\log P_{\text{CO}_2} = f(1/T)$.

On peut en tirer les enseignements suivants :

- à une température donnée, la pression de dioxyde de carbone est beaucoup plus faible dans le système pour l'équilibre (1) que pour l'équilibre (2) ; par conséquent, la réaction de formation du métatitanate de baryum peut se produire sans une décomposition préalable de BaCO_3 et sans l'apparition d'oxyde de baryum (susceptible de réagir avec le dioxyde de titane).

- la première réaction, thermodynamiquement possible lorsque, à P_{CO_2} constant, la température croît est la réaction (2) :



Tous les travaux que nous connaissons permettent de conclure d'ailleurs que le métatitanate est dans tous les cas le premier produit formé (11, 17, 74,95).

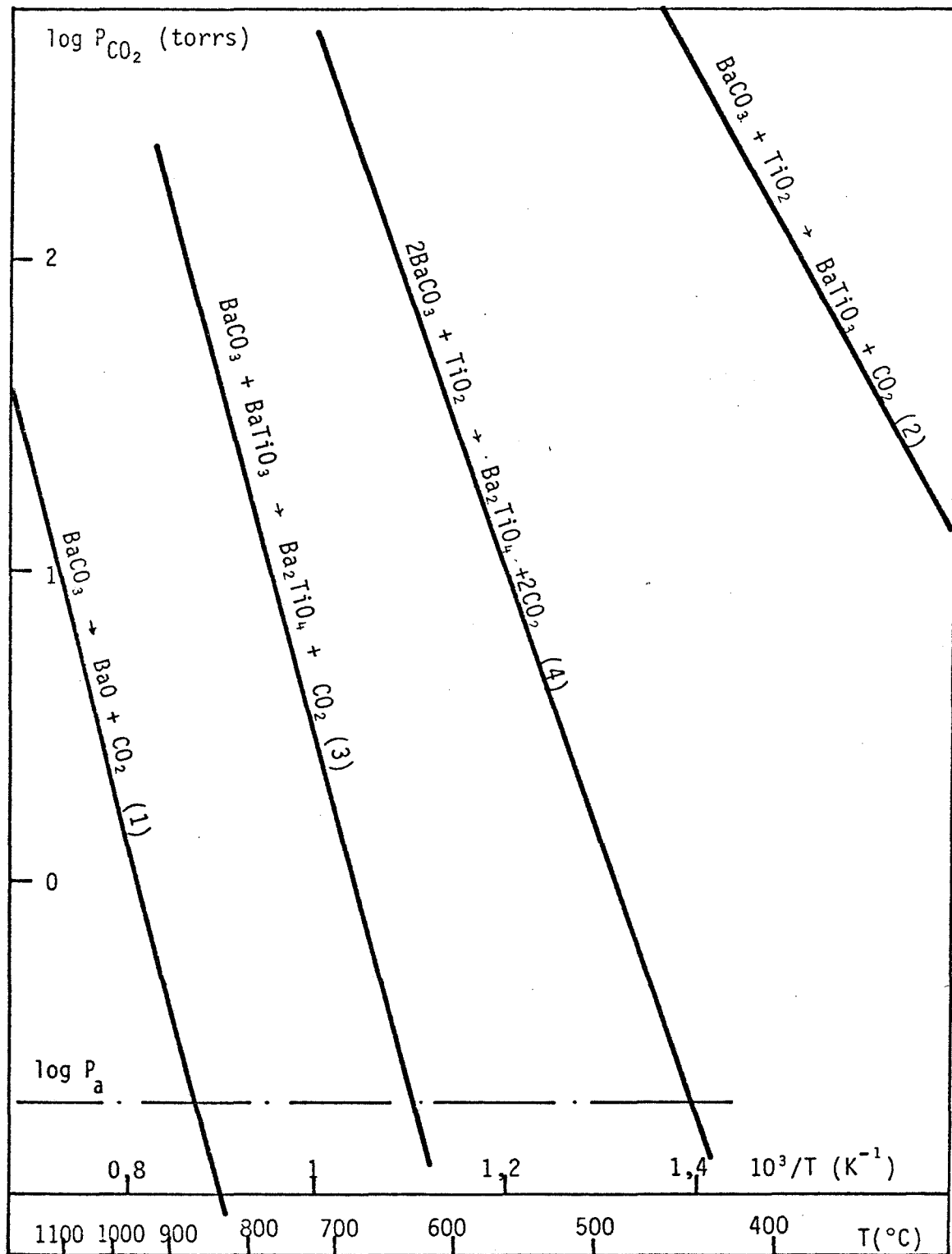


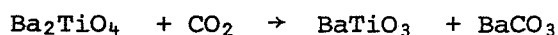
FIGURE IV-2 - Diagramme des différents équilibres (d'après (94))

- la formation de l'orthotitanate Ba_2TiO_4 peut se faire selon l'une des deux réactions (3) ou (4). Pour une pression donnée de dioxyde de carbone, la réaction (4) est celle des deux qui a la température d'équilibre la plus basse.

Ces deux remarques permettent d'expliquer les comportements très différents d'échantillons soumis à des conditions expérimentales variées :

. Beaucoup d'auteurs ont étudié le comportement du système $\text{BaO} - \text{TiO}_2$ dans l'atmosphère ambiante (10, 11, 17, 74, 88) ; or on évalue la pression partielle de dioxyde de carbone dans l'air à $P_a = 0,2$ torr. Le point courant (P_a , T) représentatif de telles conditions expérimentales est alors à gauche des courbes d'équilibre (2), (3), (4) de la figure IV-2, dès la température de 700°C ; sous la pression P_a , l'orthotitanate de baryum apparaît thermodynamiquement comme le produit essentiel des réactions chimiques pour des températures supérieures à 700°C . De plus la réaction (3), consomme très rapidement le métatitanate formé lentement par la réaction (2) (17). L'orthotitanate peut cependant être consommé par la réaction solide-solide : $\text{Ba}_2\text{TiO}_4 + \text{TiO}_2 \rightarrow 2\text{BaTiO}_3$ qui est une réaction très lente (17).

. Par contre, sous l'effet d'une pression de dioxyde de carbone suffisamment forte, le point représentatif (P_{CO_2} , T) peut passer de l'autre côté de la courbe d'équilibre (3). PASK et TEMPLETON (17) ont montré que la réaction (3) était effectivement réversible et qu'il pouvait y avoir disparition de l'orthotitanate par la réaction, d'ailleurs d'un type peu fréquent :



Dans ces conditions, l'orthotitanate formé éventuellement par la réaction (4) est instable et disparaît rapidement. Ainsi, à des températures assez basses, en soumettant l'échantillon à une pression suffisante de dioxyde de carbone, on peut empêcher la formation de l'orthotitanate et limiter les possibilités d'évolution chimique du système à la seule réaction : $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2$.

Les courbes P_{CO_2} (T) déduites des données des tables thermodynamiques doivent être cependant considérées avec certaines réserves, car les températures de début de réaction trouvées expérimentalement sont souvent bien au-dessus des valeurs prévues par la calcul théorique. Cette discordance a été plusieurs fois constatée (17, 18); certains auteurs l'attribuent à une erreur systématique qui entacherait la valeur de la chaleur de formation du carbonate de baryum (18).

Nous avons jugé nécessaire de reprendre au moins en partie une telle étude thermodynamique ; en effet, la dispersion des résultats expérimentaux trouvés par les auteurs est telle qu'une nouvelle étude expérimentale n'est pas inutile ; d'autre part, le calcul de la variance nous semble présenter quelques difficultés passées sous silence jusqu'alors : en effet, deux au moins des solides en présence TiO_2 et BaTiO_3 , présentent des écarts à la stoechiométrie dont l'importance est directement liée à la pression partielle d'oxygène (75, 96, 97, 98).

Recherchons donc pour le système le plus général la valeur de la variance.

IV-2 - VARIANCE DU SYSTEME BaCO_3 - TiO_2 EN PRESENCE D'UNE ATMOSPHERE GAZEUSE

Le système est défini par ses constituants solides BaCO_3 - TiO_2 - BaTiO_3 et une phase gazeuse composée de dioxyde de carbone et d'oxygène.

Les conditions expérimentales sont donc telles que ni l'oxyde de baryum BaO , ni un autre titanate que BaTiO_3 ne sont stables.

Les phases solides sont supposées non miscibles entre elles.

Evaluons la variance du système dans différents cas :

- supposons dans un premier temps que les différents solides sont des cristaux parfaits ; la variance se calcule alors aisément à partir de la formule de Gibbs : $v = c - r + p - \phi$, dans laquelle :

. c est le nombre de constituants du système ; dans le cas présent, $c = 5$ (BaCO_3 , TiO_2 , BaTiO_3 , CO_2 , O_2).

. r est le nombre d'équilibres chimiques indépendants ; ici $r = 1$ ($\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2$).

. p est le nombre de paramètres intensifs externes ; $p = 2$ (température T et pression totale P).

. ϕ est le nombre de phases ; $\phi = 4$ (3 phases solides, une phase gazeuse).

Par conséquent, la variance est égale à 2.

- le système réel est en fait plus complexe, car d'autres équilibres peuvent intervenir :

. si les vapeurs des différents composés solides sont présentes dans la phase gazeuse, la variance n'est pas modifiée, car ni c , ni r , ni ϕ , ni p , n'ont changé, donc $v = 2$.

. supposons maintenant qu'à l'état gazeux, certains composés puissent être dissociés, par exemple selon l'équilibre $\text{TiO}_2 (g) \rightarrow \text{Ti} (g) + \text{O}_2 (g)$. Le nombre de constituants augmente alors d'une unité, le nombre d'équilibres chimiques également ; les autres termes de la relation de Gibbs restent inchangés, par conséquent, la variance reste égale à 2.

Si, outre le dioxyde de titane, le titanate est dissocié en baryum, titane et oxygène gazeux, la variance reste toujours égale à 2, car l'arrivée d'un nouveau constituant est compensée par l'apparition d'un nouvel équilibre de dissociation. Par hypothèse d'étude, la dissociation du carbonate ne sera pas envisagée.

. si maintenant, certaines phases solides, BaTiO_3 et TiO_2 en l'occurrence ne sont pas des cristaux parfaits, mais présentent des défauts de structure, elles peuvent être considérées comme des solutions d'atomes (ou d'ions) sur des sites normaux (ou anormaux), de lacunes, d'électrons et de trous d'électrons libres.

La complexité du problème n'est alors qu'apparente, on peut raisonner par étapes :

L'équilibre d'oxydes binaires ou ternaires avec une atmosphère gazeuse se met facilement en équations grâce à des raisonnements relevant de la thermodynamique des défauts de structure. La variance d'un système composé de dioxyde de titane pur et des vapeurs de ses corps purs constituants est égale à 2. Pour le métatitanate de baryum, dans des conditions analogues, la variance est égale à 3 (67, 68). Dans le premier cas, la connaissance de la pression partielle d'oxygène P_{O_2} et de la température T suffit à déterminer les concentrations des différents défauts. Dans le second cas, une variable intensive supplémentaire est nécessaire, telle que par exemple, la pression partielle de l'un ou l'autre des constituants Ba ou Ti. Si on juxtapose ces deux systèmes, la variance globale est 2 ; en effet, à T et P_{O_2} fixés, l'état d'équilibre de TiO_2 est parfaitement déterminé : on connaît entre autres la pression d'équilibre P_{Ti} du titane gazeux ; les variables

P_{O_2} , P_{Ti} et T permettent alors de connaître la composition en défauts de la phase solide $BaTiO_3$.

La variance du système complet se déduit de l'étude précédente puisqu'on l'obtient en augmentant le nombre de phases d'une unité ($BaCO_3$), le nombre de constituants de deux ($BaCO_3$, CO_2) et en introduisant un équilibre chimique. Par conséquent, la variance globale reste égale à 2.

Ainsi, en fixant deux variables intensives telles que les pressions partielles de dioxyde de carbone et d'oxygène, les autres variables intensives telles que la température d'équilibre et la composition des phases à l'équilibre sont parfaitement déterminées.

Nous allons maintenant étudier expérimentalement l'influence sur la température d'équilibre des pressions partielles d'oxygène et de dioxyde de carbone.

IV-3 - ETUDE EXPERIMENTALE DES DOMAINES DE STABILITE DES PHASES EN PRESENCE DE DIVERSES ATMOSPHERES GAZEUSES

Nous avons voulu encore une fois limiter notre étude au seul système envisagé au paragraphe précédent, dont les constituants sont $BaCO_3$, TiO_2 , $BaTiO_3$ à l'état solide, et CO_2 et O_2 à l'état gazeux.

Les conditions expérimentales sont donc choisies en fonction de cet impératif et des contraintes de l'appareillage. A priori, d'après la revue bibliographique du paragraphe IV-1-2, nous pouvons fixer un premier domaine d'étude correspondant à des températures inférieures à $750^\circ C$ et des pressions de dioxyde de carbone comprises entre un torr et 760 torrs.

L'étude expérimentale présentée ici a pour buts de vérifier que seule la réaction (2) : $BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2$ peut avoir lieu dans ce domaine et de préciser l'influence sur cette réaction de l'atmosphère gazeuse.

IV-3-1 - PROTOCOLE OPERATOIRE

. détermination de la température d'équilibre :

La réaction $BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2$ semble irréversible, c'est-à-dire qu'une évolution de cette réaction de droite à gauche n'a jamais été constatée.

Cela pose d'ailleurs des problèmes au niveau de la validité d'une étude thermodynamique ; nous y reviendrons ultérieurement.

C'est pourquoi, la température d'équilibre pour une atmosphère donnée doit être déterminée par une méthode cinétique ; la vitesse v de la réaction (2) peut être en effet représentée par une fonction de la température d'équilibre T_0 et de la température T du système en évolution : $v = f(T_0, T)$ où T_0 est fonction de la nature et la composition de la phase gazeuse.

Dans le cas présent de réaction irréversible, on peut écrire :

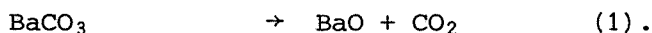
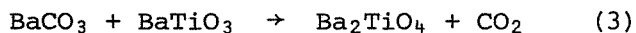
$$T < T_0 \quad v = 0$$

$$T > T_0 \quad v > 0.$$

Pour déterminer T_0 , nous avons fait varier par une programmation linéaire croissante très lente, la température du réacteur, à raison de 4°C/heure ; la courbe $v(T)$ a été déduite de l'enregistrement thermogravimétrique. La température pour laquelle la vitesse atteint une valeur très petite arbitrairement fixée est considérée comme une représentation convenable de T_0 . Les expériences ont été menées sur des échantillons équimolaires en $BaCO_3$ et TiO_2 pour différentes atmosphères CO_2-O_2 .

. recherche de réactions "parasites"

Les réactions que nous considérons comme "parasites" sont :



Nous avons vérifié que lorsqu'elles se produisent, elles sont renversables.

Pour nous assurer que dans le domaine d'étude choisi, ces deux réactions ne se produisent pas et n'ont aucune contribution à la perte de masse de l'échantillon, nous avons opéré de la manière suivante :

A la suite de la programmation croissante de température décrite plus haut, nous avons soumis l'échantillon à une programmation décroissante ; aucun gain de masse n'a été enregistré, ce qui tend à prouver que, ni l'orthotitanate Ba_2TiO_4 ,

ni l'oxyde de baryum BaO n'étaient présents dans l'échantillon, car sinon, ils auraient participé à une réaction de recarbonatation décelable en A.T.G.

L'analyse radiocristallographique des échantillons après trempe, confirme que le seul produit solide de la réaction est le métatitanate de baryum BaTiO₃. Toutes ces précautions étaient absolument indispensables pour avoir la certitude que dans l'échantillon se produisait la seule réaction (2) :



Au deuxième paragraphe de ce chapitre, nous avons montré qu'en présence d'une phase gazeuse le dioxyde de carbone et d'oxygène, le système avait une variance égale à deux.

Par conséquent, nous allons successivement déterminer la température d'équilibre en fonction de la pression partielle de chaque gaz, à pression partielle de l'autre constante.

IV-3-2 - INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGENE

La pression partielle de dioxyde de carbone est constante et fixée à 150 torrs. Par la méthode de montée linéaire en température, nous avons déterminé les points T_o , P_{O_2} du diagramme de phases relatif à la réaction (2).

Il apparaît sur la figure IV-3 que l'oxygène a une influence notable et inhabituelle sur la température de début de la réaction. La courbe $T_o (P_{O_2})$ présente un maximum pour une valeur de P_{O_2} comprise entre 100 et 150 torrs.

IV-3-3 - INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE DE DIOXYDE DE CARBONE

La pression partielle d'oxygène est égale à la pression résiduelle de ce gaz qui règne dans l'enceinte, après que le vide y a été réalisé. La courbe expérimentale (P_{CO_2} , T) qui limite les domaines d'existence des phases est reportée sur la figure IV-4. On peut sur le même diagramme constater le décalage important entre la courbe expérimentale et celle calculée à partir des tables thermodynamiques (94). Dans les deux cas, toutefois, le dioxyde de carbone a une influence notable sur la température de début de la réaction et $P_{CO_2} (T)$ est une fonction croissante.

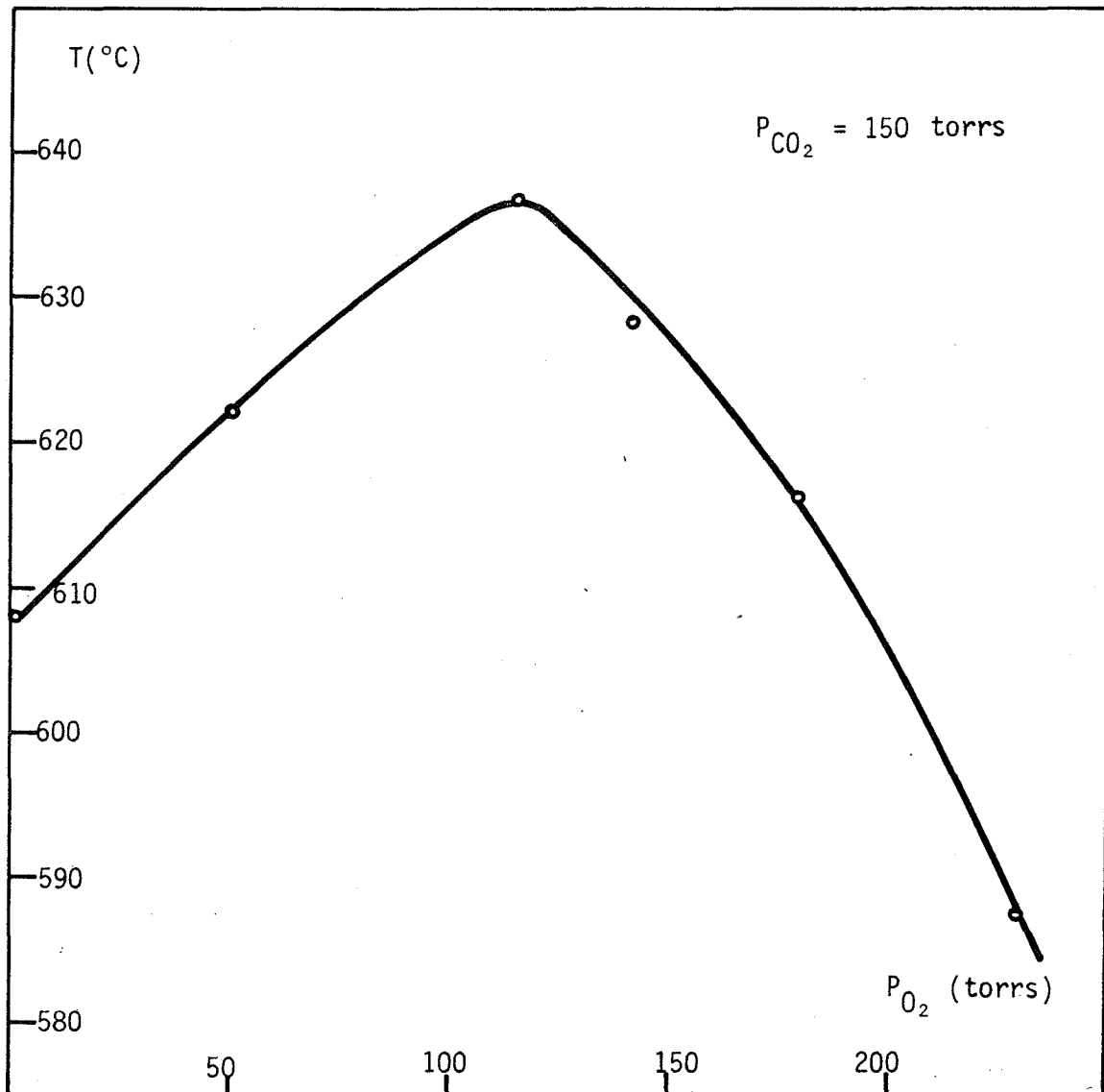


FIGURE IV-3 - Influence de l'oxygène sur la température de début de réaction

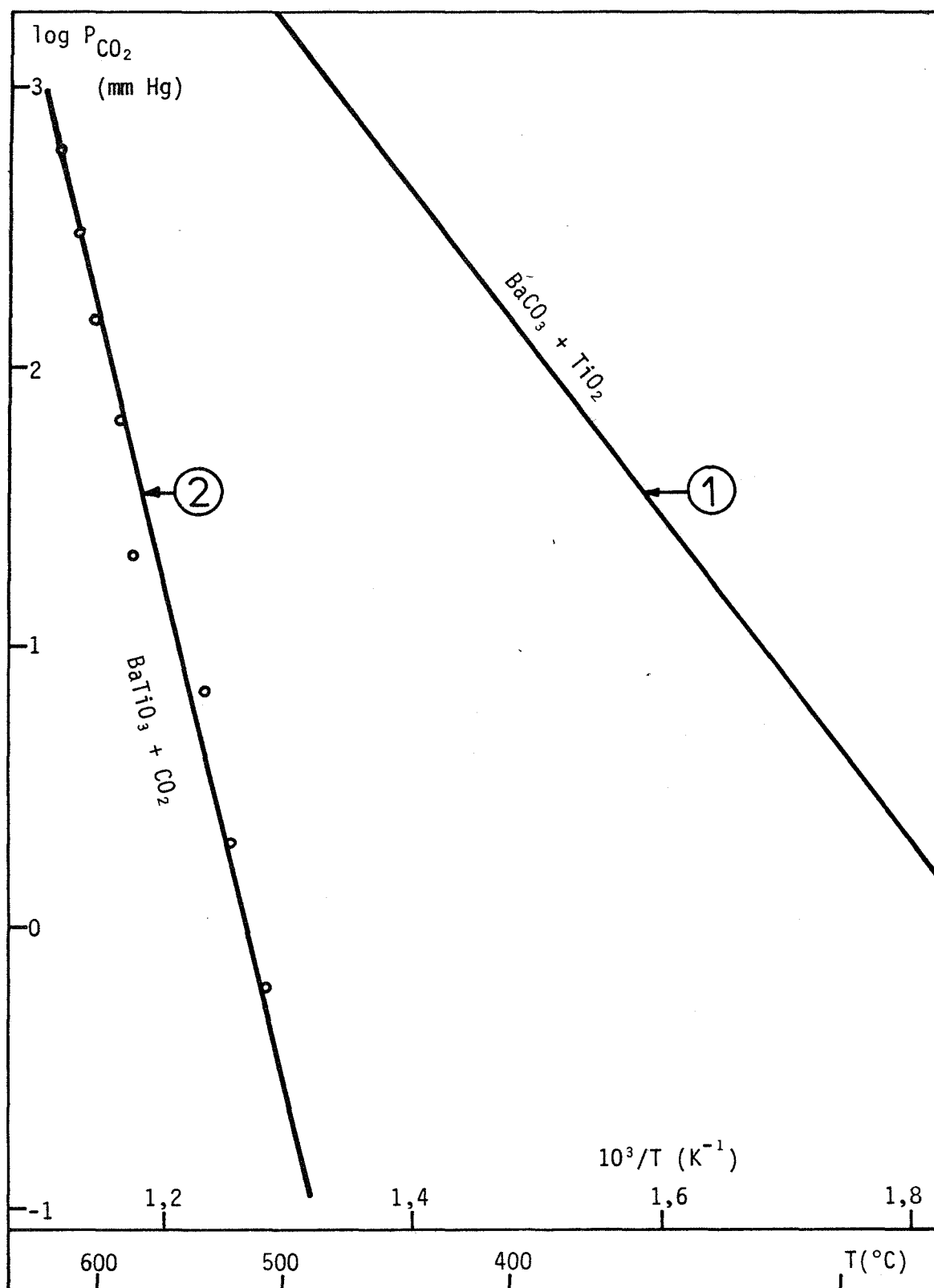
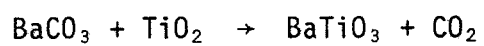


FIGURE IV-4 - Diagramme de phases relatif à l'équilibre



① Courbe théorique (d'après (94))

② Points expérimentaux

IV-4 - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CRITIQUE D'UNE ETUDE THERMODYNAMIQUE

Certains résultats obtenus lors de l'étude expérimentale précédente peuvent donner lieu à une interprétation qui remet en question toute approche thermodynamique du système étudié, c'est ce que nous allons voir maintenant.

IV-4-1 - ETUDE DE LA LOI $P_{CO_2}(T)$

Le décalage de la courbe expérimentale $P_{CO_2}(T)$ par rapport à la courbe attendue s'explique en partie par la méthode de détermination cinétique utilisée. Tout comme l'A.T.D., toute méthode de programmation croissante de température surestime de façon plus ou moins importante les températures de réaction.

Cependant, la discordance entre courbes théorique et expérimentale va au delà d'un simple décalage de température ; en effet, la valeur de l'enthalpie de réaction calculée à partir de la pente de la courbe expérimentale ($\log P_{CO_2}, \frac{1}{T}$) est $\Delta H = 84$ kcal/mole au lieu de 26 kcal/mole prévue par les tables de données (94).

IV-4-2 - ETUDE DE LA LOI $P_{O_2}(T)$

Dans un système à variance égale à 2, il n'est pas à priori étonnant de trouver qu'à P_{CO_2} constant la température d'équilibre est fonction de la pression partielle d'oxygène.

Dans la mesure où les courbes $P_{O_2}(T)$ peuvent être considérées comme des courbes d'équilibre, on peut montrer de façon théorique que l'oxygène, comme tout gaz étranger a une influence sur un équilibre hétérogène : (99, 100).

- Dans le cas particulier de l'équilibre (2), la condition d'équilibre s'écrit : $\mu_{BaTiO_3} + \mu_{CO_2} = \mu_{BaCO_3} + \mu_{TiO_2}$.

Dans cette relation μ_X désigne le potentiel chimique de l'espèce X considérée, à la pression P et la température T. Cette équation peut être écrite sous forme différentielle en fonction des variables indépendantes : T, P et y fraction molaire de dioxyde de carbone dans le mélange gazeux CO_2-O_2 .

On obtient les relations suivantes :

$$d\mu_{\text{BaCO}_3} = -s_{\text{BaCO}_3} dT + v_{\text{BaCO}_3} dP$$

$$d\mu_{\text{TiO}_2} = -s_{\text{TiO}_2} dT + v_{\text{TiO}_2} dP$$

$$d\mu_{\text{BaTiO}_3} = -s_{\text{BaTiO}_3} dT + v_{\text{BaTiO}_3} dP$$

$$d\mu_{\text{CO}_2} = -s_{\text{CO}_2} dT + v_{\text{CO}_2} dP + \left(\frac{\partial \mu_{\text{CO}_2}}{\partial y}\right)_{P,T} dy$$

s_x et v_x désignent respectivement l'entropie et le volume molaires partiels du constituant X dans sa phase.

Si l'on suppose que la phase gazeuse est une solution parfaite de gaz parfaits, on peut écrire : $v_{\text{CO}_2} = \frac{RT}{P}$

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{CO}_2}}{\partial y}\right)_{T,P} = RT \frac{\partial \text{Log } y}{\partial y} = \frac{RT}{y}$$

La relation d'équilibre se met alors sous la forme :

$$-\Delta S \cdot dT + \left(\Delta V_S + \frac{RT}{P}\right) dP + RT \frac{dy}{y} = 0$$

. ΔS désigne la variation d'entropie du système due à la réaction d'une mole de chacun des composés BaCO_3 et TiO_2 .

. ΔV_S désigne la variation du volume total des seules phases solides dans les mêmes conditions.

L'étude de l'influence de la pression partielle d'oxygène P_{O_2} sur la température de réaction a été menée à pression partielle constante de dioxyde de carbone ; cela se traduit par les relations suivantes :

$$dP = dP_{\text{O}_2}$$

$$dP_{\text{CO}_2} = 0 \quad \text{soit} \quad \frac{dy}{y} = -\frac{dP}{P}$$

Compte tenu de ces contraintes, la relation d'équilibre se met sous la forme :

$$\left(\frac{dT}{dP_{\text{O}_2}}\right)_{P_{\text{CO}_2}} = \frac{\Delta V_S}{\Delta S}$$

D'autre part, à l'équilibre, on a l'égalité : $\Delta S = + \frac{\Delta H}{T}$

La relation différentielle précédente devient donc : $\frac{dT}{T} = + \frac{\Delta V_S}{\Delta H} \cdot dP_{O_2}$.

Elle s'intègre aisément si l'on suppose que ΔH varie peu, on obtient alors la loi de variation de T en fonction de P_{O_2} :

$$\frac{T}{T_0} = \exp \left(+ \frac{\Delta V_S}{\Delta H} \cdot P_{O_2} \right)$$

où T_0 représente la température d'équilibre pour une atmosphère de dioxyde de carbone pur.

Dans le cas présent ΔH est positif, ΔV_S négatif (85).

Par conséquent, pour une pression partielle donnée de dioxyde de carbone, la présence d'oxygène décale la courbe d'équilibre $T(P_{CO_2})$ vers des températures moins élevées. Il est intéressant d'évaluer numériquement cet effet dans les conditions expérimentales décrites au paragraphe 3-2 :

Pour une pression de dioxyde de carbone de 150 torrs, la température d'équilibre est de 880K ; $\Delta V_S \neq - 25,7 \text{ cm}^3/\text{mole}$ (86), $\Delta H \neq 26 \text{ kcal/mole}$ (95).

Dans ce cas particulier, la fonction $T(P_{O_2})$ s'écrit :

$$T = 880 \exp (- 3.10^{-8} P_{O_2}) \quad (P_{O_2} \text{ étant exprimé en torrs}).$$

L'argument de l'exponentielle prend des valeurs très faibles pour les pressions usuelles ; on peut, par un développement limité, calculer l'écart relatif de température introduit par la présence d'oxygène :

$$\frac{T - T_0}{T_0} = - 3.10^{-8} P_{O_2}$$

- La théorie thermodynamique prévoit donc un déplacement systématique des courbes d'équilibre vers les températures moins élevées ; le décalage relatif est proportionnel à la pression d'oxygène et reste très faible.

Or, l'expérience nous a permis de constater que les écarts introduits par la présence d'oxygène n'avaient pas toujours lieu dans le même sens et qu'ils pouvaient atteindre quelques pour-cent.

Par conséquent, il nous faut prendre acte de l'échec d'une explication thermodynamique de l'influence quantitative de l'oxygène sur cet équilibre.

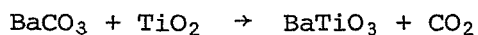
IV-4-3 - CONCLUSION

Les deux paragraphes précédents nous ont permis de constater des discordances importantes entre prévisions théoriques et résultats expérimentaux. Cette difficulté provient sans doute du fait que les courbes $P(T)$, d'origine expérimentale, ne traduisent pas les conditions réelles de l'équilibre. En effet, la réaction (2) : $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2$ est absolument irréversible ; la température T déterminée par l'expérience est donc avant tout une température de début de réaction plus qu'une température d'équilibre. Par conséquent, les courbes $P(T)$ n'ont probablement qu'une signification cinétique, elles représentent simplement les courbes de niveau ou coupes de la surface $v(P,T)$ par le plan $v = \text{constante}$ avec $v > 0$. Cette constante étant la vitesse minimale décelable par l'appareillage.

Ces courbes nous sont cependant utiles pour déterminer les domaines d'existence des phases, mais leur interprétation ne peut se faire que dans le cadre d'une théorie cinétique, théorie que nous allons maintenant aborder.

ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION : $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2$

Les résultats du chapitre précédent permettent de définir un domaine de température et de pression dans lequel seule est possible la réaction :



Le premier chapitre de ce mémoire nous a permis de recenser les principaux facteurs agissant sur une réaction solide-solide. Nous les avons alors classés en deux groupes : le premier, comprenant les paramètres de configuration, le second les paramètres physicochimiques.

L'étude cinétique expérimentale présentée ici conservera cette classification :

- les paramètres de configuration pris en compte seront, soit spécifiques à chaque constituant BaCO_3 ou TiO_2 , soit à leur mélange.

- les paramètres physicochimiques seront essentiellement les pressions partielles des différents gaz ; nous ne reviendrons pas sur l'influence de la température maintes fois abordée dans d'autres travaux (7, 74, 88). De même, l'effet cinétique de la pureté des produits ne sera pas traité ici ; quelques expériences nous ont permis de constater qu'il était faible, mais réel ; nous ne les exposerons pas, car une bonne reproductibilité des résultats expérimentaux n'était pas toujours réalisable, compte tenu des techniques de dopage et d'analyse structurale dont nous disposions.

Nous allons commencer par l'étude cinétique de l'influence des paramètres chimiques.

V-1 - INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE SUR LA CINETIQUE

Quand une réaction s'accompagne du dégagement d'un gaz, on distingue habituellement le gaz émis par la réaction des autres gaz dits "étrangers". Un gaz étranger n'est jamais chimiquement inerte à l'égard d'un système réactionnel, il peut intervenir de plusieurs façons non exclusives, notamment :

- par modification de la stoechiométrie des solides en présence (équilibre

avec les défauts de structure), cela a été longuement développé dans le second chapitre de cette étude.

- par adsorption sur leur surface (voir également le chapitre II)
- par action au niveau des transferts de matière ou de chaleur dans les différents échanges accompagnant la réaction.

L'étude du chapitre précédent nous a déjà permis de montrer l'influence du dioxyde de carbone et de l'oxygène sur les domaines d'existence des phases. Dans l'étude cinétique présentée ici, on s'intéressera de nouveau à ces deux gaz. Mais, par son interaction avec les défauts de structure, l'oxygène est un gaz étranger très particulier, c'est pourquoi, nous prendrons en compte un deuxième gaz étranger, l'azote, réputé peu actif chimiquement, et physiquement proche de l'oxygène (masse molaire voisine, ...).

La bibliographie dont nous disposons ne comporte aucune étude cinétique systématique d'influence de gaz sur la réaction solide-solide $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2$. Les échantillons utilisés pour suivre la réaction sont les mêmes que dans l'étude précédente, c'est-à-dire des mélanges équimolaires de carbonate de baryum non broyé et de dioxyde de titane broyé une heure, puis malaxés énergiquement pendant une heure. Dans le cas d'un mélange équimolaire, le degré d'avancement λ peut être défini comme le rapport de la perte de masse enregistrée à l'instant t à la perte de masse subie par l'échantillon après la réaction supposée complète. Les courbes cinétiques représentatives des variations de la masse Δm en fonction du temps ont été enregistrées en A.T.G. dans des conditions isothermes et isobares, pour différentes atmosphères gazeuses.

V-1-1 - INFLUENCE CINETIQUE DU DIOXYDE DE CARBONE

L'étude a été menée pour diverses pressions de dioxyde de carbone pur, P_{CO_2} variant de 7 torrs à 350 torrs, à la température de 720°C. On vérifie sur le diagramme de la figure IV-2 que, dans ces conditions, seule la réaction étudiée peut se produire, ce qui est confirmé par analyse radiocristallographique. La figure V-1 montre l'importante influence de la pression de dioxyde de carbone sur l'évolution du système. Cet effet peut être traduit plus précisément sur un diagramme vitesse-pression ; pour cela, il suffit de remarquer que les courbes cinétiques peuvent se déduire les unes des autres par affinité selon une direction parallèle à l'axe des temps. A la température T fixée, on peut donc écrire le temps t de réaction sous la forme d'un rapport entre deux fonctions f et k :

$$t(\lambda, P_{\text{CO}_2}) = f(\lambda)/k(P_{\text{CO}_2})$$

où $k(P_{\text{CO}_2})$ est fonction de P_{CO_2} seulement et $f(\lambda)$ indépendant de P_{CO_2} . Il est donc aisé de comparer les diverses vitesses de réaction en considérant la loi de variation de k en fonction de P_{CO_2} . En effet, en différenciant à P_{CO_2} constant l'expression précédente, on obtient : $v = \frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{f(\lambda)} k(P_{\text{CO}_2})$.

La constante de vitesse $k(P_{\text{CO}_2})$ est définie à une constante multiplicative arbitraire près ; on convient de poser $k(P_{\text{CO}_2}) = 1$ pour $P_{\text{CO}_2} = 150$ torrs.

Sur la figure V-2, il apparaît donc que la vitesse de la réaction est constamment décroissante en fonction de P_{CO_2} , la décroissance étant très rapide pour les faibles pressions.

V-1-2 - INFLUENCE CINETIQUE DE L'OXYGENE

La figure V-3 indique l'allure et l'évolution des courbes cinétiques obtenues à 720°C pour différentes pressions partielles d'oxygène, pour une pression partielle de dioxyde de carbone maintenue constante et égale à 150 torrs. Les mêmes considérations d'affinité que précédemment permettent de définir une constante de vitesse $k(P_{\text{CO}_2})$ ($k = 1$ pour $P_{\text{CO}_2} = 150$ torrs, $P_{\text{O}_2} \neq 0$). L'effet cinétique de l'oxygène apparaît clairement sur la figure V-4 : la vitesse passe par un minimum accusé pour une pression partielle d'oxygène comprise entre 100 et 150 torrs.

D'autres études systématiques d'influence de l'oxygène ont été menées avec d'autres valeurs de la pression partielle de dioxyde de carbone : 50 torrs et 250 torrs. Les deux séries d'expériences conduisent au même résultat que précédemment : les courbes $k(P_{\text{O}_2})$ présentent toujours un minimum indépendant de P_{CO_2} pour P_{O_2} compris entre 100 et 150 torrs.

V-1-3 - INFLUENCE CINETIQUE DE L'AZOTE

Nous avons réalisé une série d'isothermes avec différentes pressions partielles d'azote, pour une pression partielle de dioxyde de carbone égale à 150 torrs et constante. Nous avons constaté une action notable de l'azote sur l'évolution du système, à la température de 720°C. Les résultats sont reportés sur le diagramme vitesse-pression de la figure V-5. La vitesse est fonction continuellement décroissante de la pression partielle d'azote.

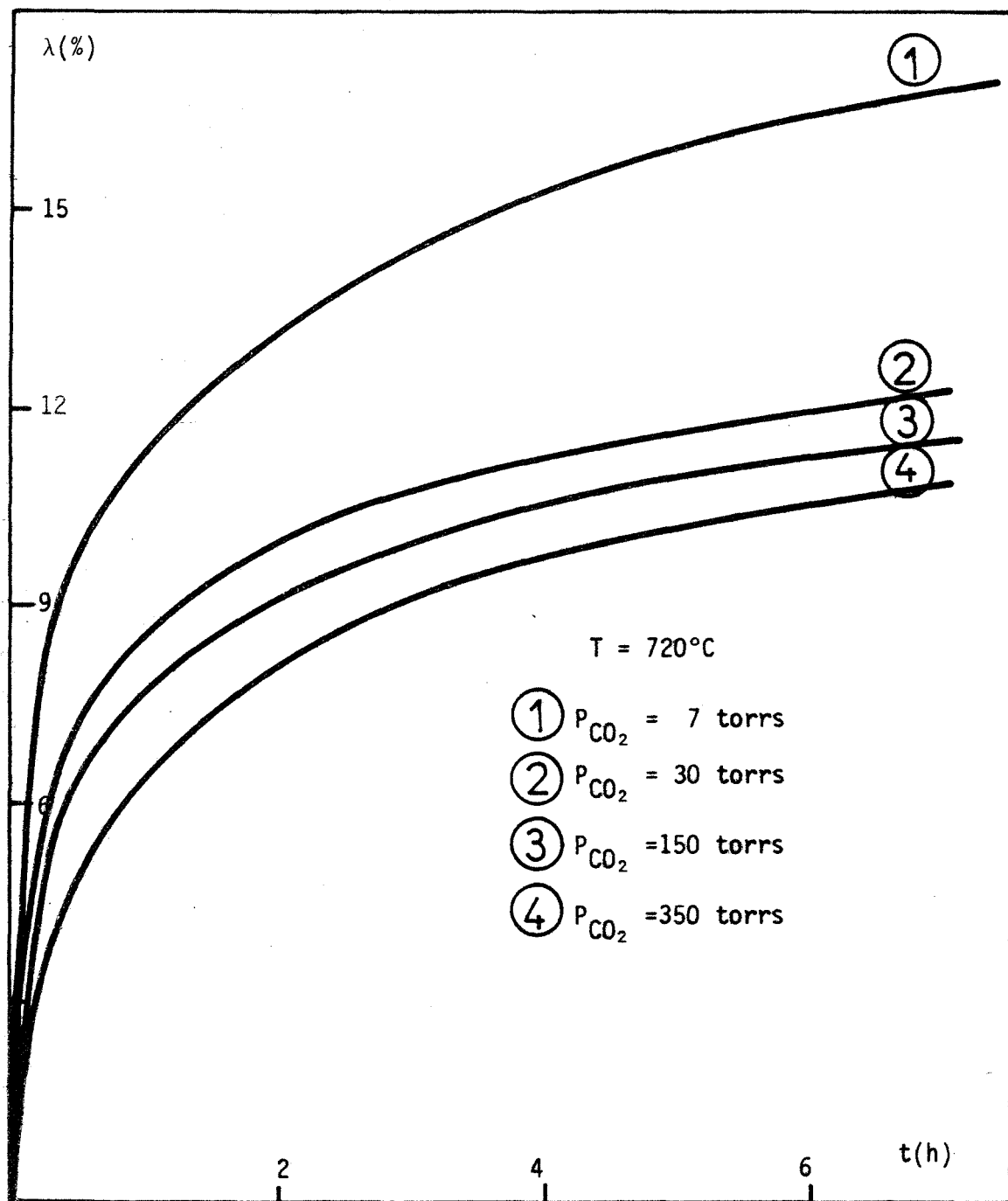


FIGURE V-1 - Evolution du degré d'avancement $\lambda(t)$ en fonction de la pression de dioxyde de carbone pur.

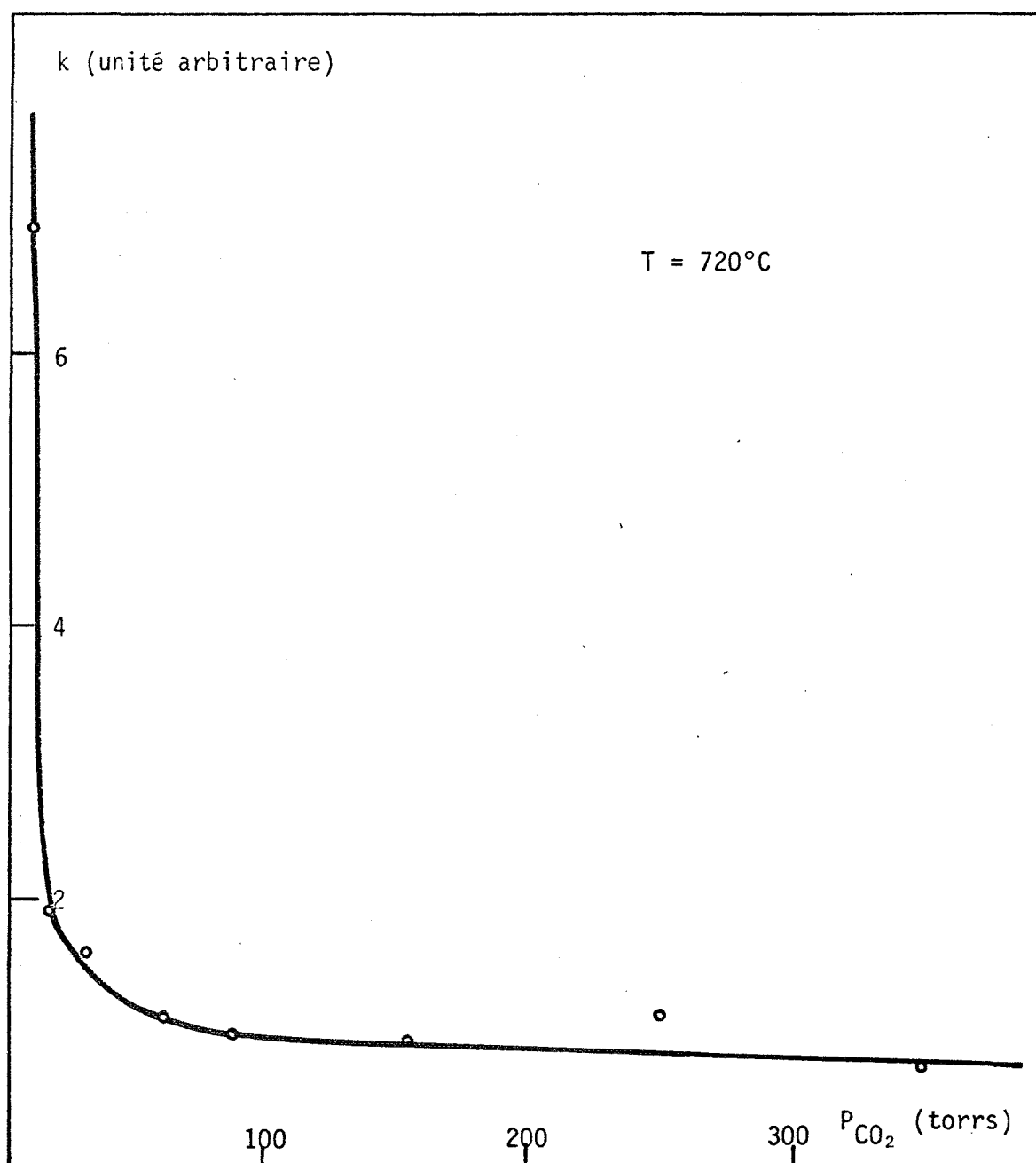


FIGURE V-2 - Loi vitesse-pression de dioxyde de carbone
pour la réaction $BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2$

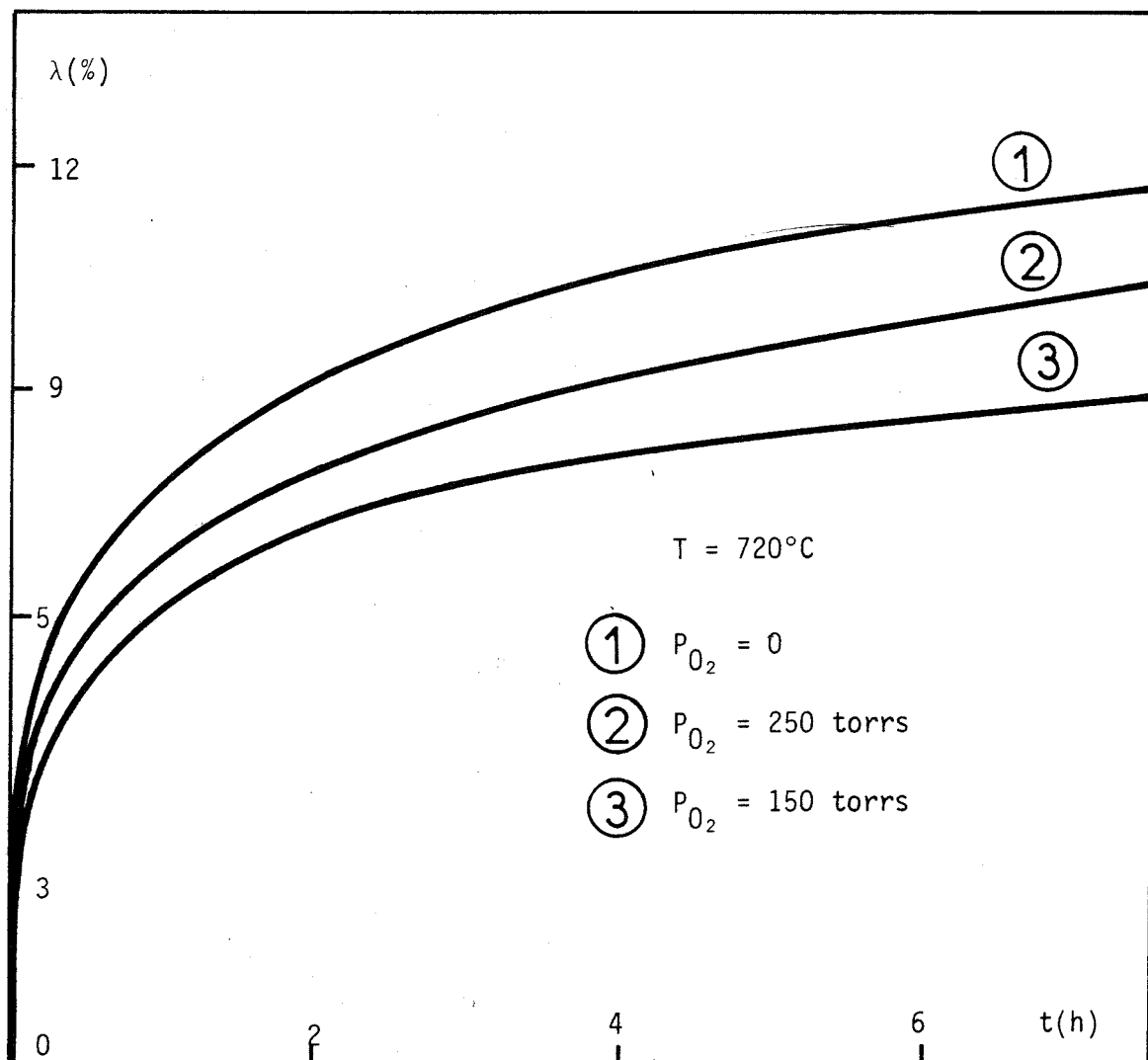


FIGURE V-3 - Evolution des courbes $\lambda(t)$ en fonction de la pression partielle d'oxygène.

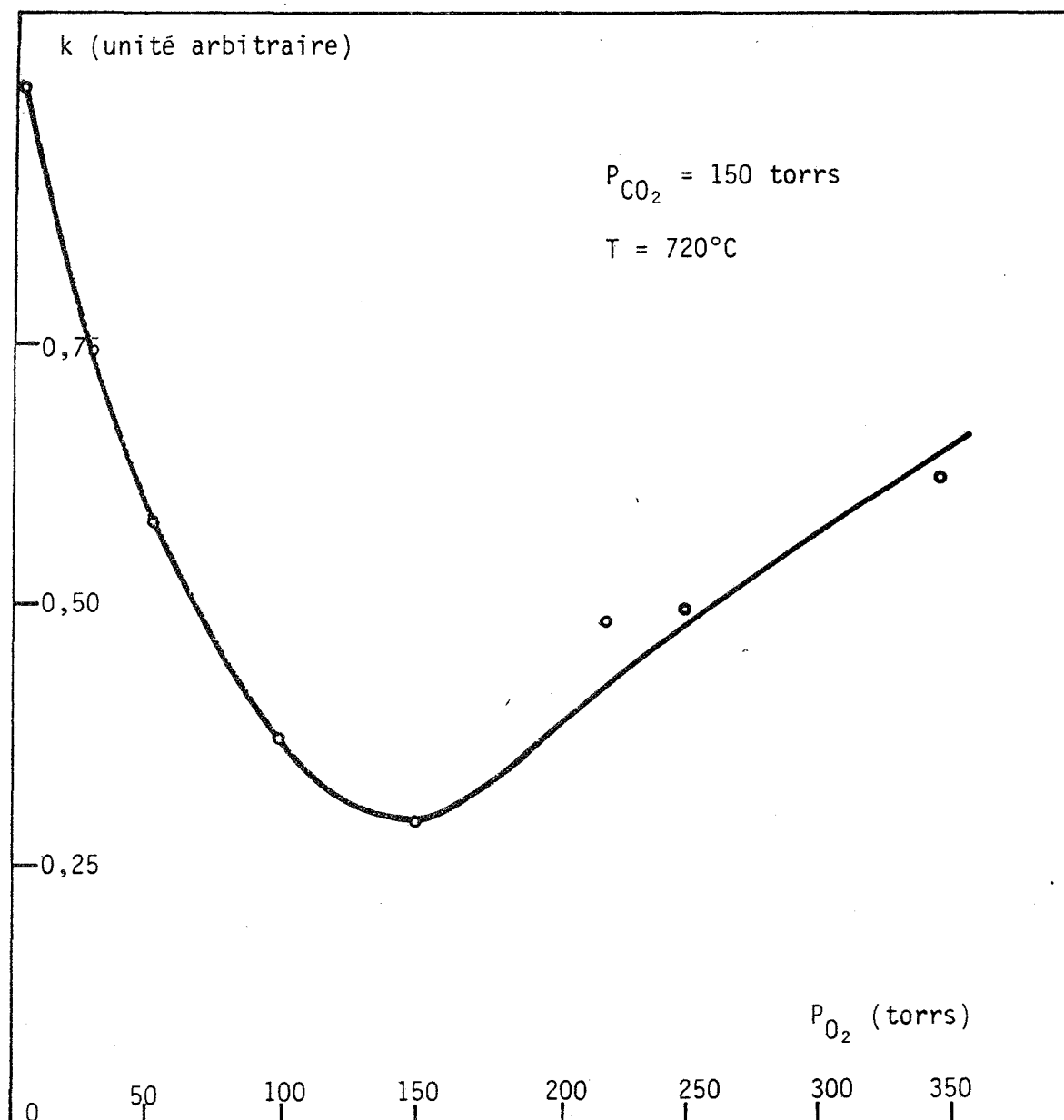


FIGURE V-4 - Loi vitesse-pression partielle d'oxygène
pour la réaction $BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2$

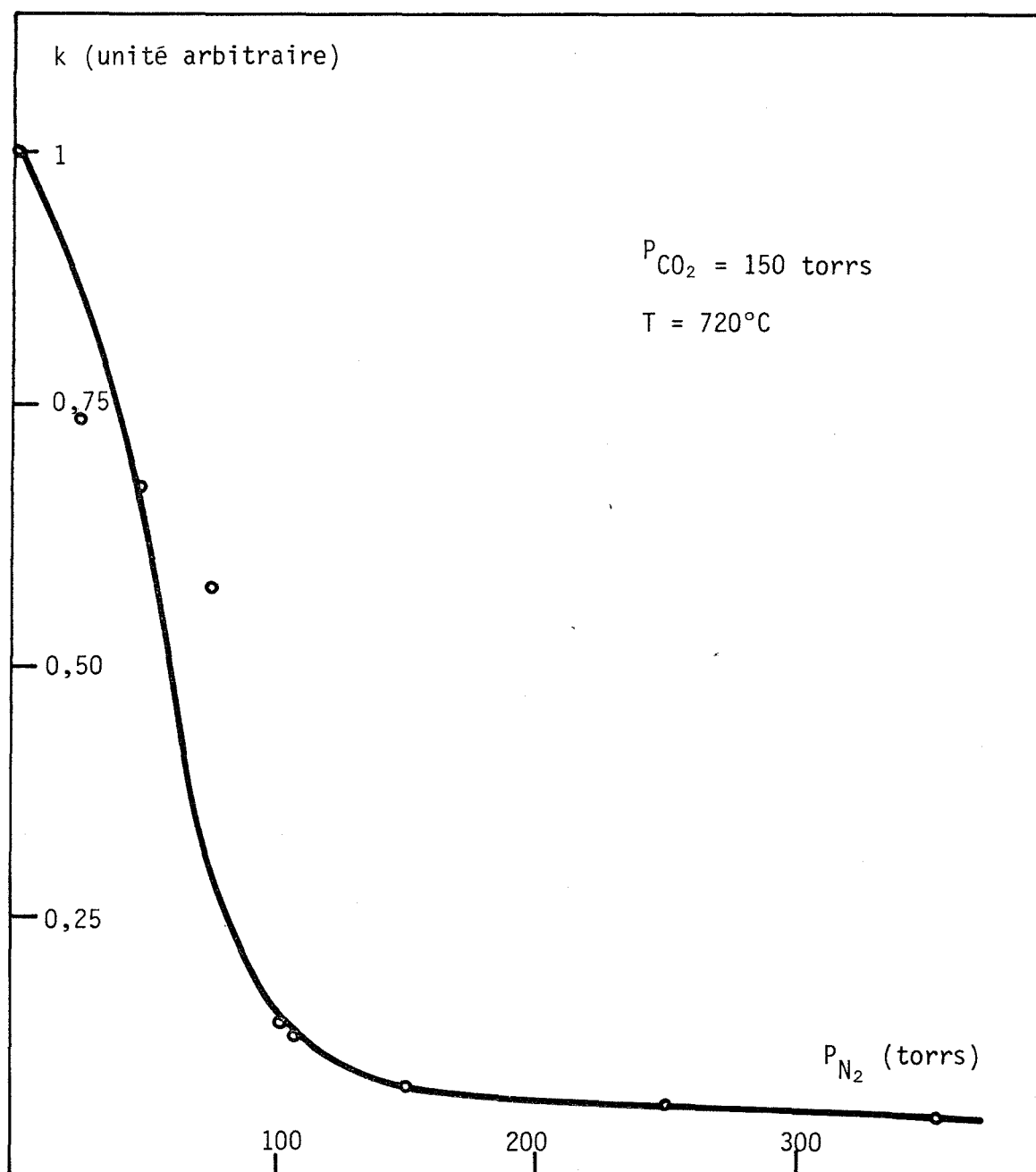


FIGURE V-5 - Loi vitesse-pression partielle d'azote
pour la réaction : $BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2$

EN CONCLUSION : Pour résumer les aspects essentiels de l'influence de l'atmosphère gazeuse sur la cinétique de la réaction, nous pouvons noter les points suivants :

- à une température donnée, les courbes d'évolution $\lambda(t)$ restent affines entre elles quelle que soit l'atmosphère gazeuse.
- le dioxyde de carbone, gaz de la réaction, possède l'effet inhibiteur retrouvé dans d'autres réactions comportant un dégagement gazeux (telles les décompositions de carbonates ou d'hydrates (100, 101).
- l'azote a l'effet inhibiteur déjà rencontré pour un gaz étranger, dans des réactions de décomposition par exemple (101).
- l'action de l'oxygène apparaît particulièrement surprenante ; il joue un rôle inhibiteur aux faibles pressions et catalyseur aux pressions plus élevées. BARDEL (100) a rencontré un phénomène analogue pour la réaction de décomposition du carbonate d'argent.
- Il existe une grande cohérence entre les résultats statiques du chapitre précédent et les résultats cinétiques obtenus ici :

Pour une atmosphère gazeuse donnée, on peut en effet constater que la vitesse de la réaction est d'autant plus rapide que l'écart entre la température de réaction et la température "d'équilibre" est important. Ce comportement de système est bien connu en thermodynamique linéaire des processus irréversibles (101). Mais, dans le cas présent, après les réserves émises au chapitre précédent, la réalité de l'équilibre thermodynamique est douteuse et les courbes de pseudo-équilibre $P(T)$ sont selon nous une conséquence du comportement cinétique du système ; nous allons le montrer maintenant:

La vitesse de la réaction, en effet, est fonction, entre autres variables, des pressions partielles d'oxygène et de dioxyde de carbone et de la température T :
 $v = v(T, P_{O_2}, P_{CO_2})$.

La méthode cinétique employée pour déterminer les courbes $T(P)$ était basée sur la détection d'une vitesse minimale de réaction, arbitraire, mais constante. Les courbes $T(P)$ peuvent être nommées isocinétiques.

Revenons à l'étude de l'influence "thermodynamique" de l'oxygène. L'expression différentielle de la courbe $T(P_{O_2})$ (à P_{CO_2} constant) est :

$$0 = \left(\frac{\partial v}{\partial P_{O_2}} \right)_T dP_{O_2} + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{P_{O_2}} dT, \text{ ce qui peut également s'écrire :}$$

$$\frac{dT}{dP_{O_2}} = \frac{- \left(\frac{\partial v}{\partial P_{O_2}} \right)_T}{\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{P_{O_2}}} \quad (1)$$

Cela revient à dire que, dans les conditions d'équilibre ou du moins de début de réaction, les variations de la température en fonction de la pression partielle d'oxygène sont étroitement liées à celles de la vitesse en fonction de la pression. La vitesse de la réaction étant fonction croissante de la température (7), on déduit de l'expression (1) que : $\left(\frac{dT}{dP_{O_2}} \right)_v$ et $\left(\frac{\partial v}{\partial P_{O_2}} \right)_T$ sont de signe contraire. Par conséquent, un maximum de $T(P_{O_2})$ correspond bien à un minimum de $v(P_{O_2})$ comme cela est observé expérimentalement.

On pourrait mener un raisonnement analogue sur les effets du dioxyde de carbone.

L'étude présentée dans ce paragraphe nous a donc permis de connaître l'influence sur une réaction solide-solide particulière de diverses atmosphères gazeuses ; elle a également apporté une interprétation cinétique des résultats du chapitre précédent.

L'interprétation des différentes lois vitesse-pression fera l'objet d'un chapitre ultérieur dans lequel sera proposé un mécanisme de réaction.

Pour l'instant, nous nous proposons de présenter les résultats relatifs au deuxième groupe de paramètres gouvernant une réaction solide-solide : les paramètres de configuration.

V-2 - INFLUENCE DES PARAMETRES DE CONFIGURATION DE L'ECHANTILLON

Les résultats expérimentaux présentés dans ce paragraphe sont convenablement expliqués par des modèles théoriques relativement simples ; ces modèles, exposés au paragraphe II-3 de ce travail, permettent de prévoir l'évolution de l'interface réactionnel en fonction des différents paramètres de configuration.

Nous allons d'abord mettre expérimentalement en évidence l'importance et l'influence des principaux paramètres morphologiques du système réactionnel ; puis nous mettrons en parallèle ces résultats avec ceux de nos prévisions théoriques.

V-2-1 - ETUDE EXPERIMENTALE

Pour mener cette étude expérimentale, nous avons maintenu constants les paramètres chimiques tels que la température et les pressions partielles des différents gaz.

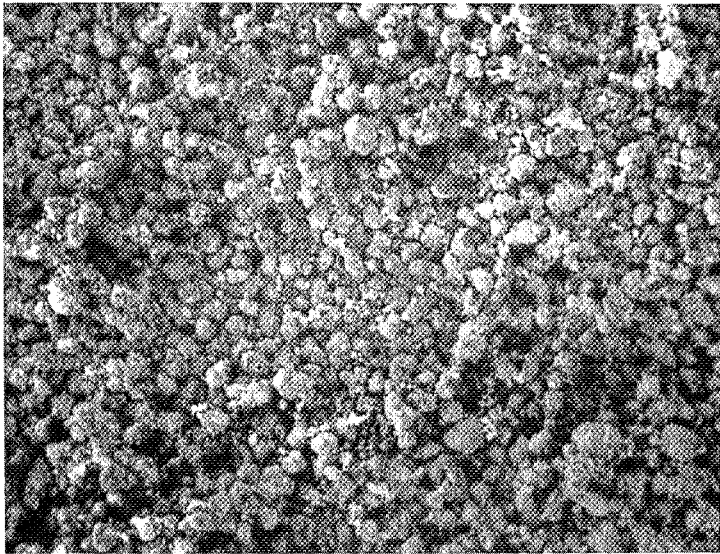
Nous avons étudié de façon systématique l'influence d'un certain nombre de paramètres de configuration de chacun des constituants et de leur mélange. Les méthodes ou techniques de préparation et mise en forme ont été décrites dans le chapitre III, nous n'y reviendrons donc pas. Nous avons examiné les paramètres suivants :

- la granulométrie du dioxyde de titane et du carbonate de baryum (que l'on fait varier par broyage plus ou moins long)
- la méthode de malaxage : "dure" ou "douce"
- la durée du malaxage
- la densité des échantillons (que l'on fait varier grâce à des pressions de pastillage plus ou moins fortes)
- la composition du mélange réactionnel.

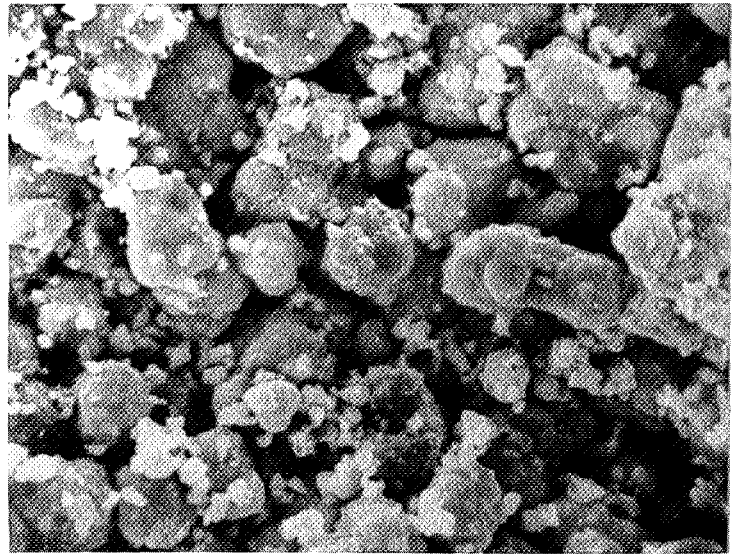
Ces différents paramètres seront étudiés successivement : nous ferons varier pour chaque étude le paramètre choisi, alors que les autres seront maintenus constants. Cela suppose implicitement que ces paramètres seront considérés comme indépendants les uns des autres, ce qui n'est qu'une approximation : nous verrons, par exemple que certaines méthodes de malaxage peuvent faire varier la granulométrie des produits et la compacité des échantillons.

V-2-1-1 - ETAT GRANULOMETRIQUE DES COMPOSANTS DU MELANGE REACTIONNEL

Le dioxyde de titane "KOCH-LIGHT" utilisé se présente, en l'absence de tout broyage, sous la forme de grains de rutile grossièrement sphériques, d'un diamètre de 6 à 12 μ , agglomérés à des petits grains de l'ordre du micron (photographies n° 1). Après broyage, on observe une réduction de taille des gros grains (4 à 8 μ au bout d'une heure) au profit d'un nombre croissant de petits grains (photographies n° 2). Par conséquent, le rayon moyen des grains est fonction décroissante du temps de broyage. Des mesures d'aire spécifique, faites selon la méthode B.E.T. conduisent aux résultats présentés dans le tableau V-1.

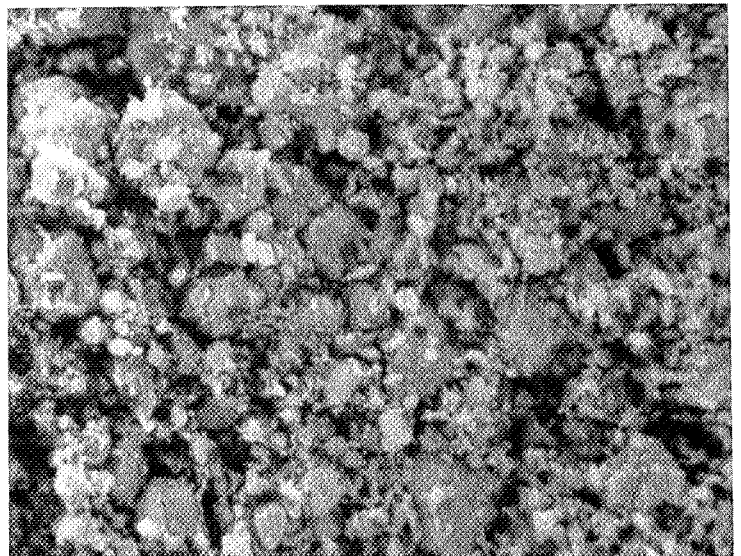
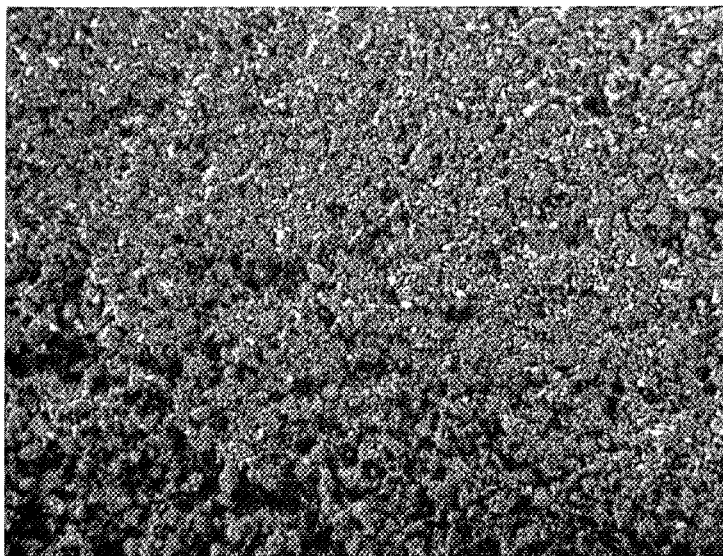


(300 X)

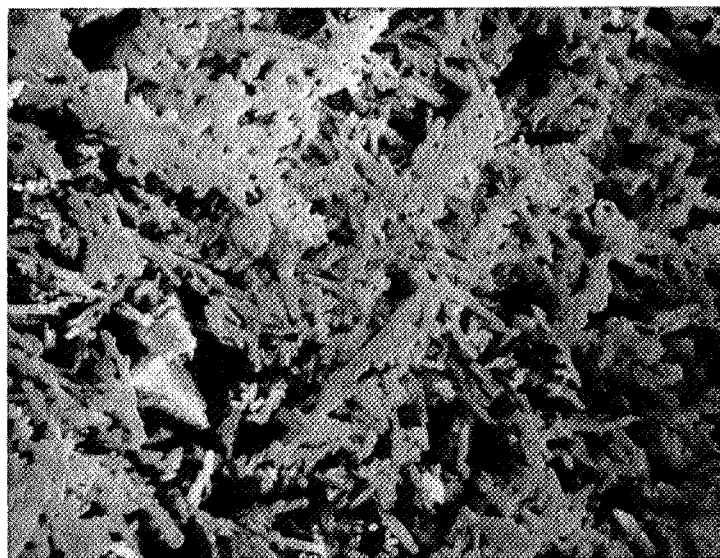


(1500 X)

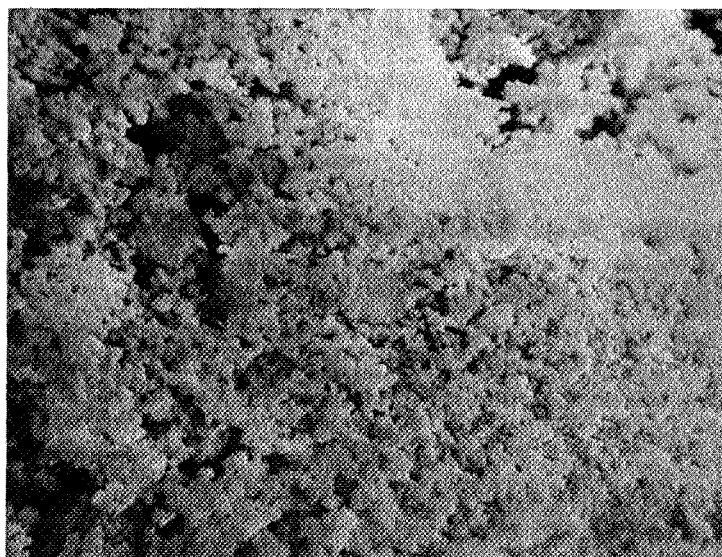
PHOTOGRAPHIES n° 1 : dioxyde de titane avant broyage



PHOTOGRAPHIES n° 2 : dioxyde de titane après une heure de broyage



PHOTOGRAPHIE n° 3 : carbonate de baryum avant broyage
(1500 X)



PHOTOGRAPHIE n° 4 : carbonate de baryum
après 30 mn de broyage
(1500 X)

durée du broyage (mn)	0	60	120	300
aire spécifique de TiO_2 (m^2/g)	1,18	3,07	7,17	8,63
aire spécifique de BaCO_3 (m^2/g)	1,36	3,02	4,12	4,60

TABLEAU V-1

On note que la surface spécifique augmente en fonction du temps de broyage, ce qui semble cohérent avec le déplacement du spectre granulométrique vers les faibles rayons, observé au microscope. Le malaxage "dur" modifie également les gros grains, mais de façon moins importante que le simple broyage.

Le carbonate de baryum "PROLABO" se présente avant broyage comme un enchevêtrement de bâtonnets de 3 à 8μ de longueur sur $0,5\mu$ de diamètre (photographie n° 3). Après broyage ou malaxage, l'aspect de l'échantillon est complètement modifié, puisqu'on n'observe plus que des grains sphériques de dimensions inférieures au micron (photographie n° 4). Le rayon moyen équivalent des grains est encore fonction décroissante du temps de broyage. Dans le tableau V-1, on peut également noter la croissance de l'aire spécifique du carbonate en fonction de la durée du broyage.

V-2-1-2 - INFLUENCE SUR LA VITESSE DE LA REACTION DU BROUAGE INDIVIDUEL
DE CHAQUE CONSTITUANT DU MELANGE

La granulométrie d'un des constituants du mélange restant constante, (produit non broyé), on fait varier le temps de broyage de l'autre constituant. Les échantillons étudiés sont équimolaires en BaCO_3 et TiO_2 . Le mélange ainsi constitué a subi un malaxage "dur" pendant une heure. Les expériences permettant de suivre la réactivité du mélange sont menées avec une pression de dioxyde de carbone pur égale à 80 torrs, à la température de 709°C . Dans ces conditions de température et de pression, seule la réaction étudiée a effectivement lieu (cf. chapitre IV).

- effet du broyage du dioxyde de titane :

Soit λ le degré d'avancement exprimant le rapport entre la masse de dioxyde de carbone effectivement dégagée et celle correspondant à une hypothétique réaction totale conduisant à BaTiO_3 pur. Les courbes isothermes donnant le degré d'avancement en fonction du temps t ont été tracées pour différentes durées θ du broyage du dioxyde de titane (figure V-6). Ce paramètre a un effet important sur l'avancement de la réaction : la vitesse de la réaction est fonction croissante du temps de broyage, donc fonction décroissante du rayon moyen des grains.

- effet du broyage du carbonate de baryum :

Les isothermes $\lambda(t)$ obtenues pour des échantillons contenant du BaCO_3 plus ou moins broyé ne sont pas significativement différentes les unes des autres ; donc, aux incertitudes près, on peut dire que le broyage du carbonate de baryum, donc, le rayon moyen de ses grains n'ont pas d'effet sur la réaction étudiée.

V-2-1-3 - INFLUENCE DES DIFFERENTS MODES DE PREPARATION DES ECHANTILLONS
DE MELANGE EQUIMOLAIRE SUR LA VITESSE DE REACTION

Les deux constituants du mélange sont mis en contact grâce à un des deux procédés de malaxage dont nous disposons. Puis, pour augmenter l'efficacité de ce contact, il est possible de soumettre les échantillons à des pressions physiques pouvant atteindre 20 tonnes-force/cm² pour obtenir des pastilles de mélange.

Les expériences décrites ci-après sont toujours menées à $T = 709^\circ\text{C}$ et à une pression $P_{\text{CO}_2} = 80$ torrs.

- influence de la durée du malaxage :

Une première série d'expériences a été conduite sur un mélange équimolaire préparé à partir de dioxyde de titane broyé pendant 2 h et de carbonate de baryum non broyé.

Le mode de malaxage utilisé est le malaxage "dur" : l'influence de la durée de l'opération est très nette ; comme on peut le constater sur la figure V-7, le degré d'avancement à temps constant est fonction croissante de la durée Δ du malaxage. L'isotherme notée $\Delta = 0$ correspond à un échantillon ayant subi le malaxage

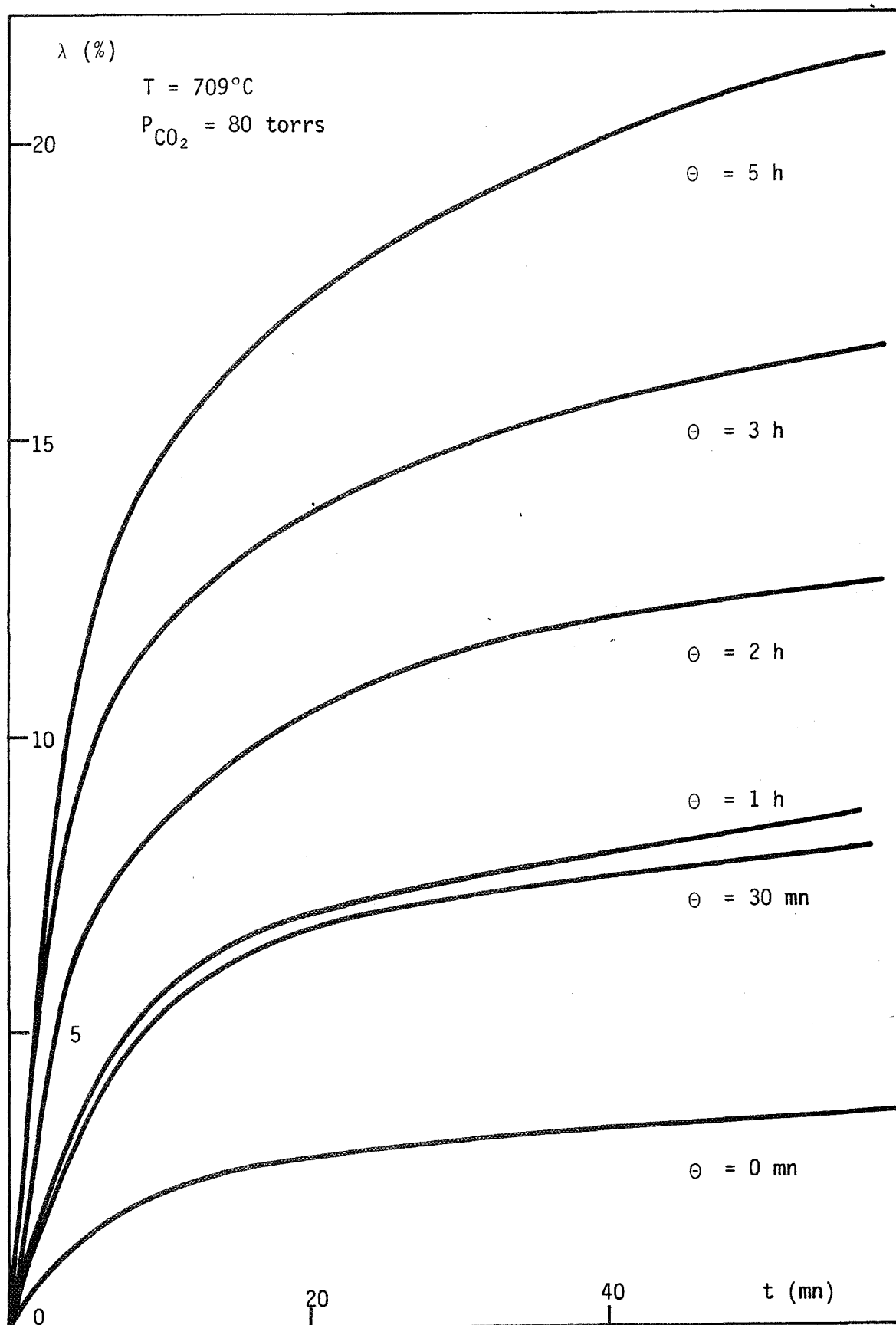
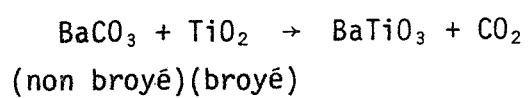


FIGURE V-6 - Influence du temps de broyage θ de TiO_2 sur la vitesse de la réaction.



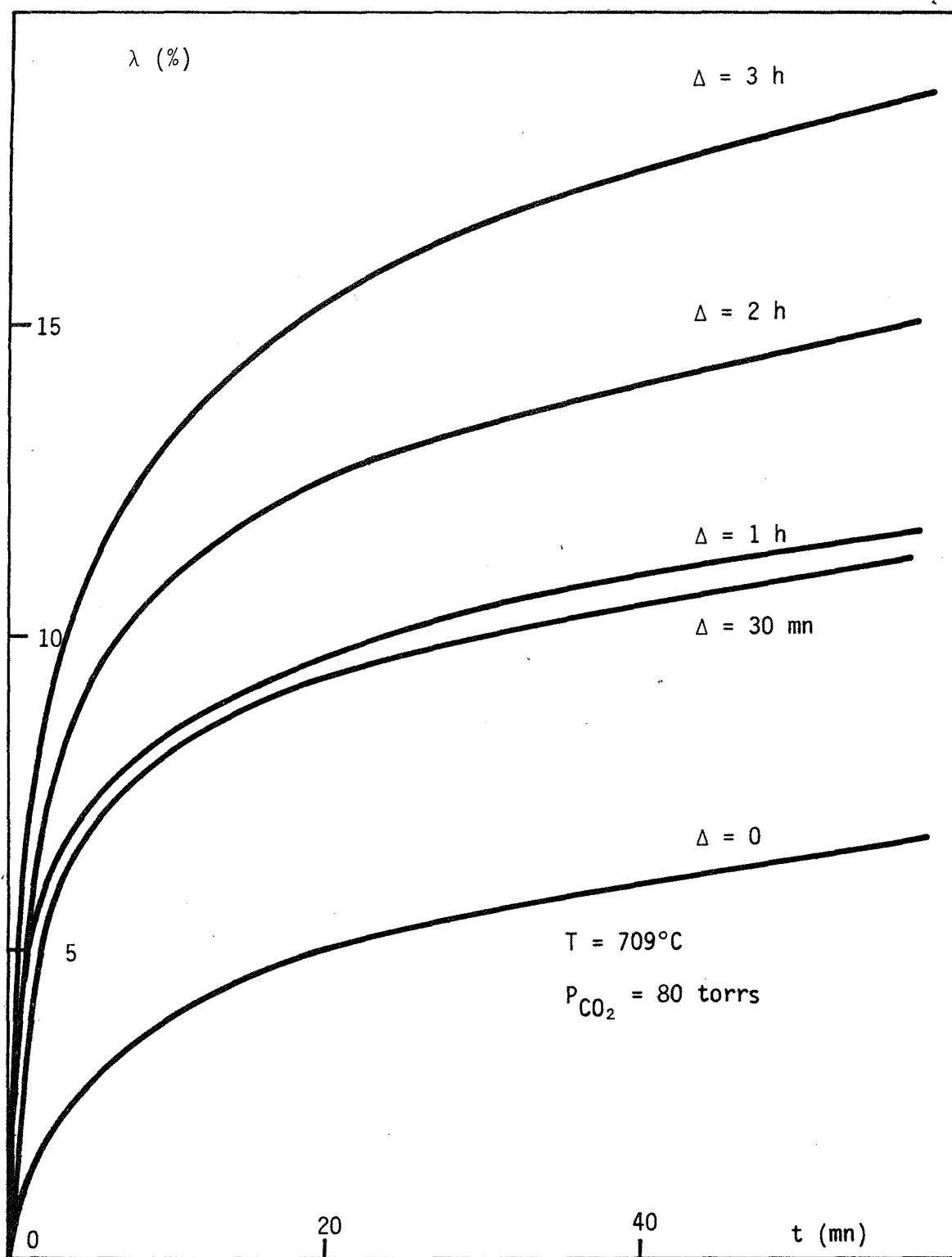


FIGURE V-7 - Influence de la durée Δ du malaxage sur la vitesse de la réaction (BaCO_3 , non broyé, TiO_2 broyé 2 h).

"doux" uniquement. Des expériences ont montré par ailleurs que le temps de malaxage doux n'avait pas une importance significative quant au degré d'avancement atteint, mais semblait intervenir seulement au niveau de la bonne reproductibilité des phénomènes observés.

Une deuxième série d'expériences a été menée dans les mêmes conditions, mais en partant de TiO_2 non broyé (figure V-8). Le malaxage "dur" a une influence comparable, mais les degrés d'avancement atteints sont moindres, comme le laissaient prévoir les résultats du paragraphe 2-1-2.

Contrairement à ce qui a été noté précédemment, (en utilisant du dioxyde de titane broyé), un échantillon ayant subi un simple malaxage doux n'est le siège d'aucune réaction susceptible d'être détectée dans les conditions expérimentales imposées ici.

- influence de la pression exercée sur les échantillons

Selon la méthode utilisée pour la mise en contact préalable des constituants du mélange, les résultats obtenus sont très différents.

La figure V-9 représente les isothermes correspondant à différentes pressions de pastillage Π appliquées à un échantillon équimolaire ayant subi le malaxage dur pendant une heure, on note que la pression exercée favorise très légèrement la réaction, mais la variation constatée sur λ est à peine significative, compte tenu des incertitudes dues à la reproductibilité des résultats.

Si on réalise la même expérience sur un échantillon qui a subi cette fois le seul malaxage doux, on note maintenant que la pression de pastillage augmente considérablement la vitesse de la réaction (figure V-10).

L'effet est encore plus spectaculaire si l'on part d'un échantillon contenant du BaCO_3 et du TiO_2 non broyés tous les deux, puisque, sans force pressante et sous l'effet du seul malaxage doux, aucune réaction n'est détectée (cf supra), alors que sous l'effet d'une pression de 10 tf/cm^2 , la réaction se produit effectivement (figure V-10).

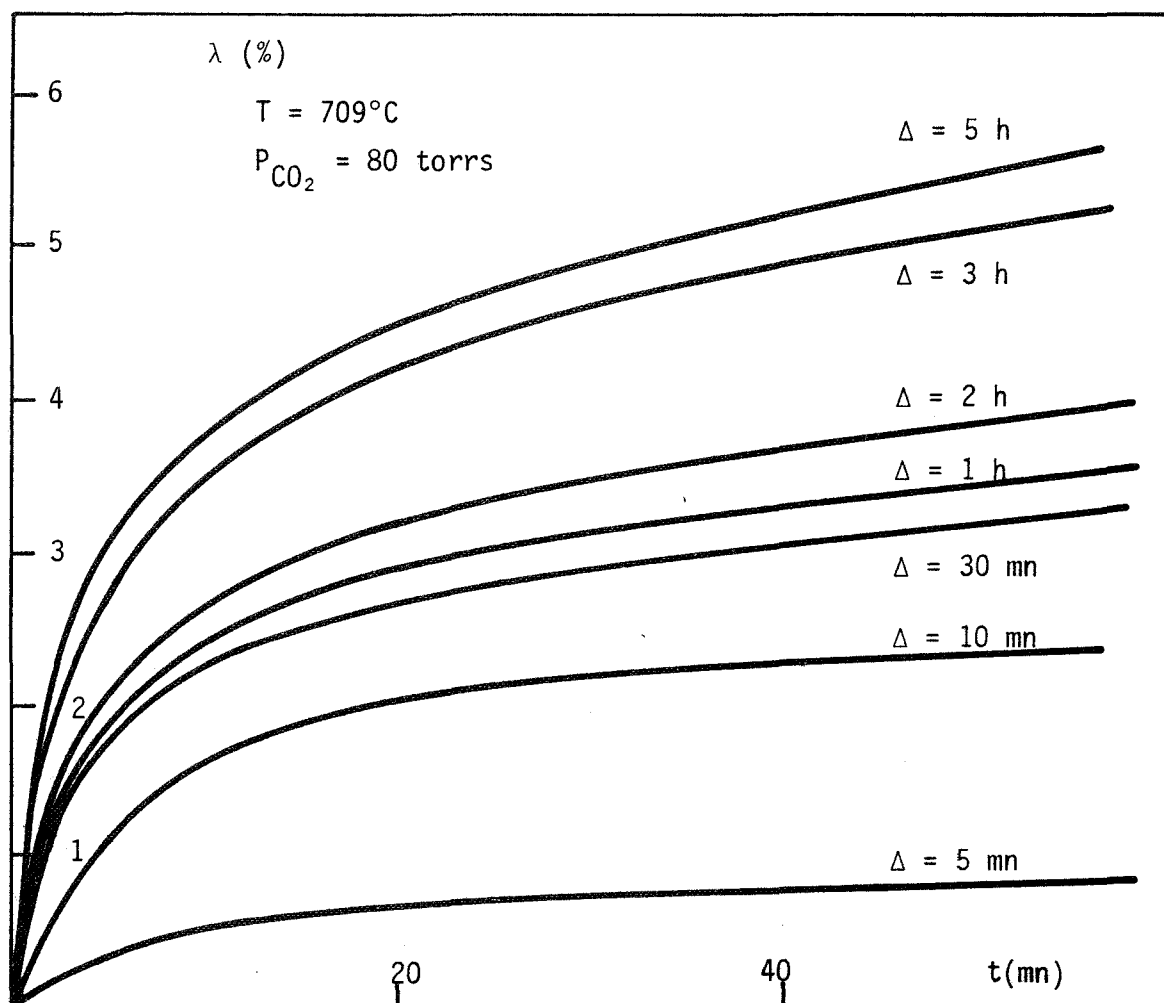


FIGURE V-8 - Influence du temps de malaxage Δ sur la vitesse de la réaction.

(BaCO_3 non broyé, TiO_2 non broyé)

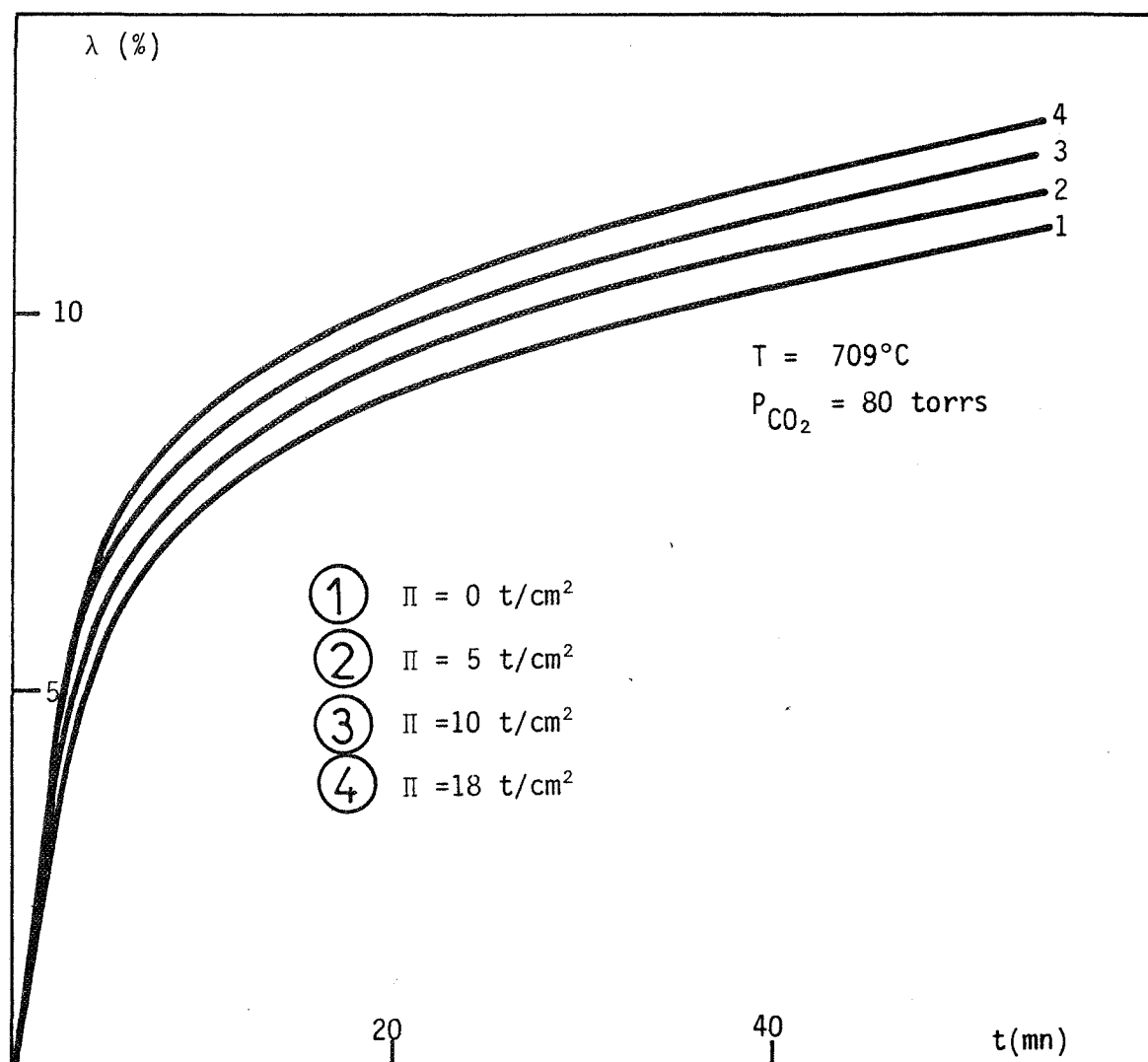


FIGURE V-9 - Influence de la pression de pastillage Π sur la vitesse de la réaction.
(échantillon BaCO_3 non broyé, TiO_2 broyé 2 h malaxage dur)

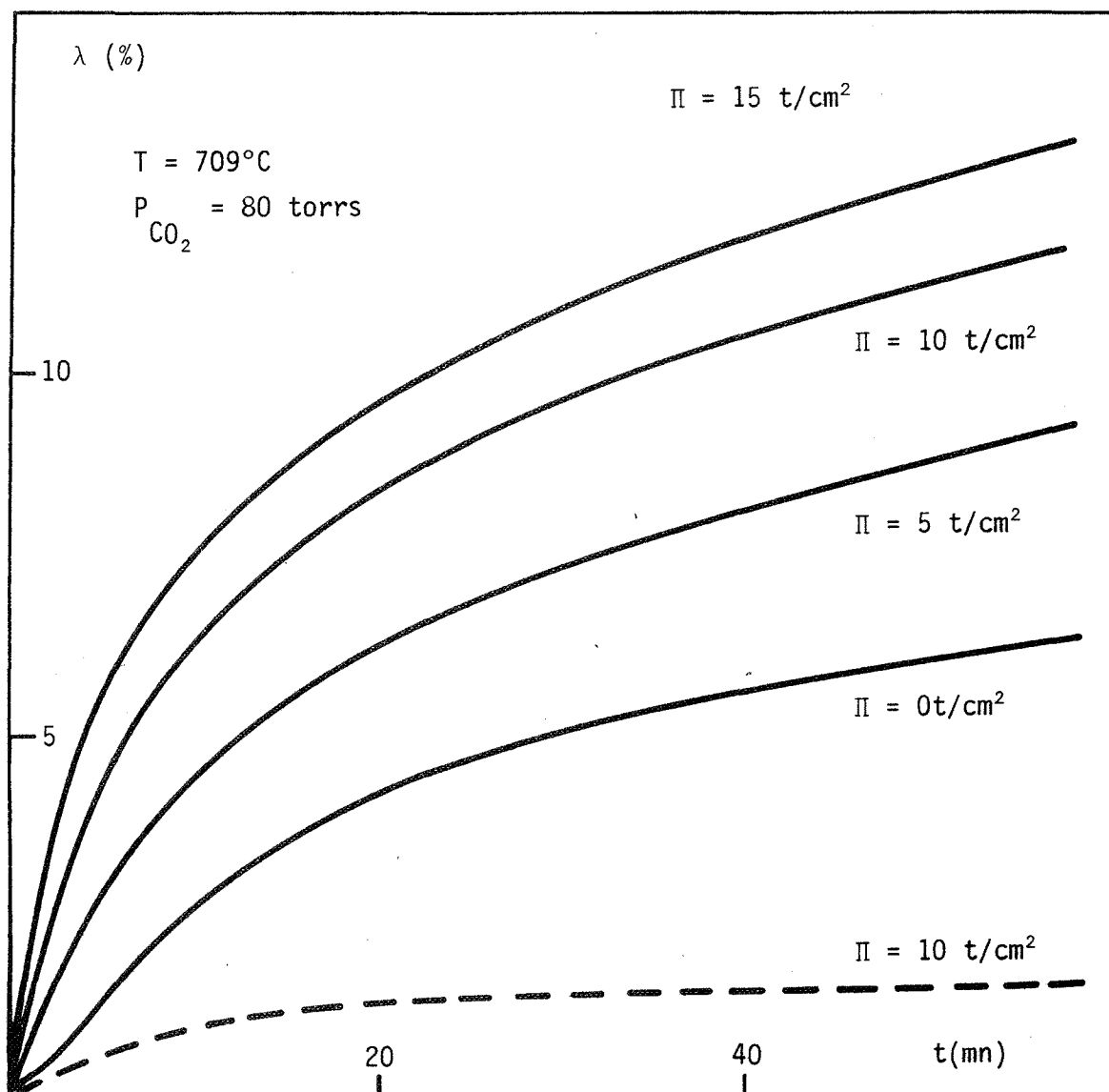


FIGURE V-10 - Influence de la pression de pastillage Π sur la vitesse de la réaction.

- (BaCO₃ non broyé, TiO₂ broyé 2 h) malaxage doux
- - - (BaCO₃ non broyé, TiO₂ non broyé) malaxage doux

V-2-1-4 - INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU MELANGE REACTIONNEL

La composition du mélange est représentée par le rapport stoechiométrique n , qui est égal au nombre de moles de TiO_2 par mole de BaCO_3 . L'échantillon étudié en ATG a toujours la même masse totale initiale 60 mg ; il est placé à 709°C à la pression de dioxyde de carbone de 80 torrs.

L'influence du rapport stoechiométrique n a été étudiée sur trois lots d'échantillons différents :

- le premier lot est préparé par malaxage "dur" de BaCO_3 non broyé et TiO_2 broyé 2 h (temps de malaxage 1 h). Les quantités respectives des deux produits sont déterminées par la valeur de n .

- le deuxième lot est obtenu par malaxage "dur" de BaCO_3 non broyé et TiO_2 non broyé (temps de malaxage : 1 h).

- le troisième lot est préparé par malaxage doux de BaCO_3 non broyé et TiO_2 broyé 2 h.

L'avancement de la réaction peut être représenté, soit par la quantité de dioxyde de carbone Δm dégagée, soit, par le taux de conversion du constituant le moins abondant (en nombre de moles) dans le mélange. Ce taux de réaction λ exprimé en pourcentage est donc relatif à BaCO_3 pour $n > 1$ et TiO_2 pour $n < 1$.

Les expériences décrites ci-après ont été presque toutes réalisées pour $n > 1$ (avec une forte proportion molaire de TiO_2), car pour $n < 1$, la perte de masse détectée est faible et les résultats expérimentaux difficilement exploitables.

Les isothermes $\Delta m(t)$ et $\lambda(t)$ relatives à un même lot restent affines entre elles (selon une direction parallèle à l'axe des ordonnées), quand n varie; on peut donc prendre comme critère de comparaison entre ces isothermes la valeur prise par Δm et λ au bout d'un temps donné.

Les valeurs de Δm obtenues au bout d'une heure d'expérience à $T = 709^\circ\text{C}$ et $P_{\text{CO}_2} = 80$ torrs ont été reportées en fonction de n sur les figures V-11 et V-12 pour chacun des trois lots d'échantillons.

Les courbes $\Delta m(n)$ présentent un maximum en fonction de n , alors que les courbes $\lambda(n)$ font apparaître une partie croissante sensiblement linéaire suivie d'un

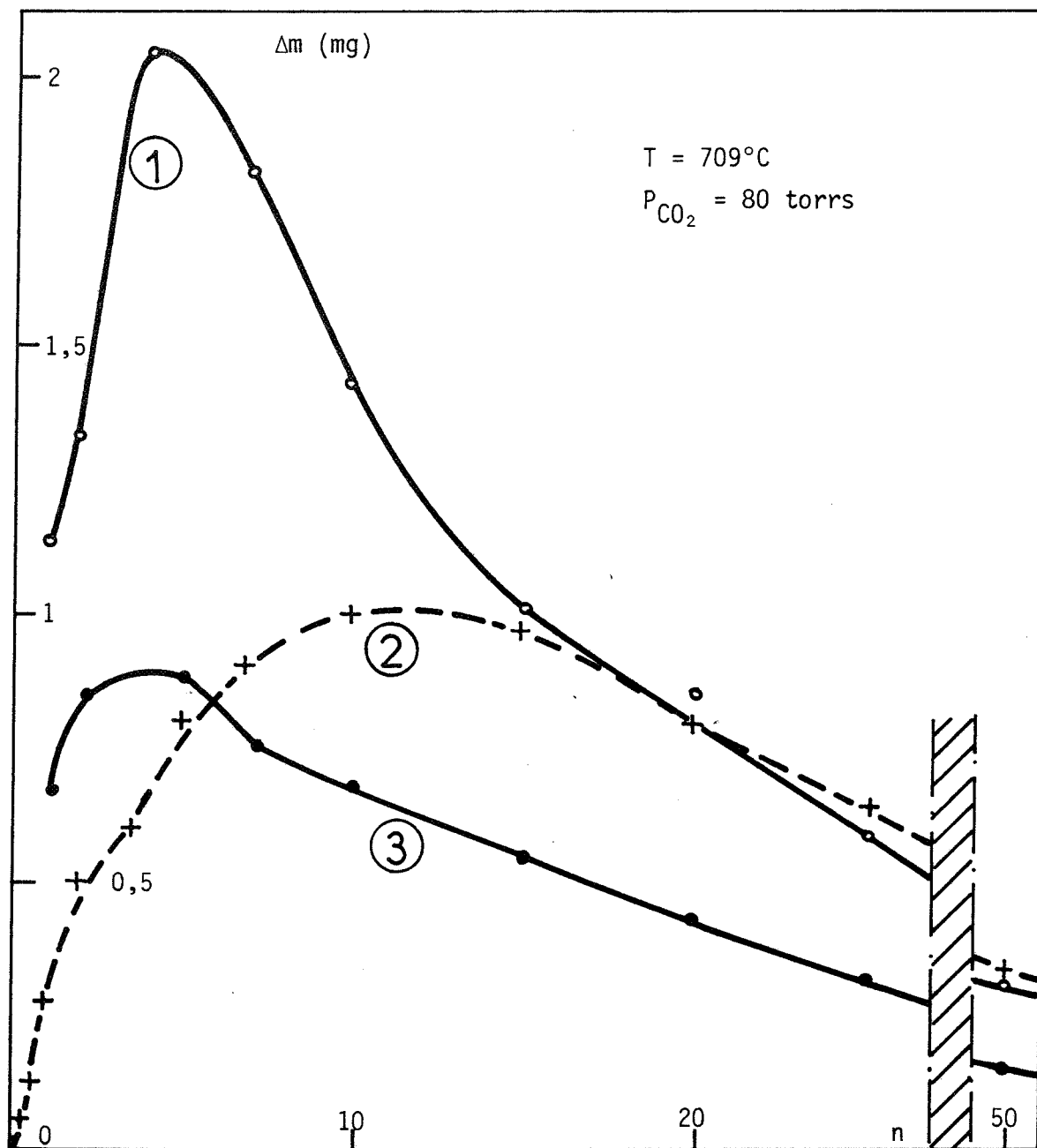


FIGURE V-11 - Influence de la composition du mélange sur la perte de masse Δm d'un échantillon de 60 mg au bout d'1 h. de réaction.

- ① • (BaCO_3 non broyé, TiO_2 broyé 2 h) malaxage dur
- ② + (BaCO_3 non broyé, TiO_2 non broyé) malaxage dur
- ③ • (BaCO_3 non broyé, TiO_2 broyé 2 h) malaxage doux

palier presque horizontal. Cette allure de courbes a été mise en évidence par d'autres auteurs (12). D'autre part, l'analyse radiocristallographique des produits de réaction montre que leur nature ne dépend pas de la composition initiale du mélange : la réaction $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2$ reste donc unique quelle que soit la valeur de n . Lorsque par contre, les conditions expérimentales rendent thermodynamiquement possibles d'autres réactions, notamment la formation de métatitanate Ba_2TiO_4 , alors la composition qualitative du mélange après réaction dépend de sa composition initiale (11, 15, 88).

V-2-2 - ESSAI D'INTERPRETATION QUALITATIVE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

V-2-2-1 - INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE DES DEUX CONSTITUANTS

Les mesures obtenues par la méthode B.E.T. ont montré que l'aire spécifique des poudres de BaCO_3 et TiO_2 est fonction croissante du temps de broyage auquel on les soumet (cf § 2-1-1). Les observations microscopiques ont mis en évidence également un déplacement du spectre granulométrique des produits broyés vers des dimensions de grains de plus en plus petites. Par conséquent, tout conduit à penser que la surface extérieure des grains des deux produits est augmentée par le broyage ; on peut donc estimer à priori que le nombre de contacts entre grains est d'autant plus grand que leur taille est plus petite. On peut, dès lors s'attendre à voir augmenter l'étendue de l'interface réactionnel qui est formé de l'ensemble des contacts $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$; la réaction devrait donc être favorisée par le broyage de chacun des deux constituants. Ce résultat a été vérifié expérimentalement par d'autres auteurs en faisant varier conjointement la granulométrie des deux constituants (7). Nos résultats expérimentaux exposés au paragraphe 2-1-2 vont partiellement dans ce sens : le broyage de TiO_2 a bien l'influence attendue ; par contre, celui du carbonate n'a pratiquement aucun effet. Ce dernier résultat peut paraître surprenant, mais s'explique très bien grâce à l'un des modèles théoriques présentés dans le chapitre II de ce mémoire. Nous y reviendrons lors d'un paragraphe ultérieur.

V-2-2-2 - INFLUENCE DE LA PREPARATION

Plus un échantillon pulvérulent est compact, plus le nombre de contacts entre grains est important, et plus la réaction d'un mélange de deux poudres compactes se trouve favorisée. Dans notre étude expérimentale, la compacité optimale du mélange réactionnel a été obtenue par pastillage, mais aussi grâce au malaxage "dur" : en effet, des mesures de densité ont montré que les échantillons préparés par la méthode de malaxage efficace que nous utilisons sont près de deux fois plus compacts

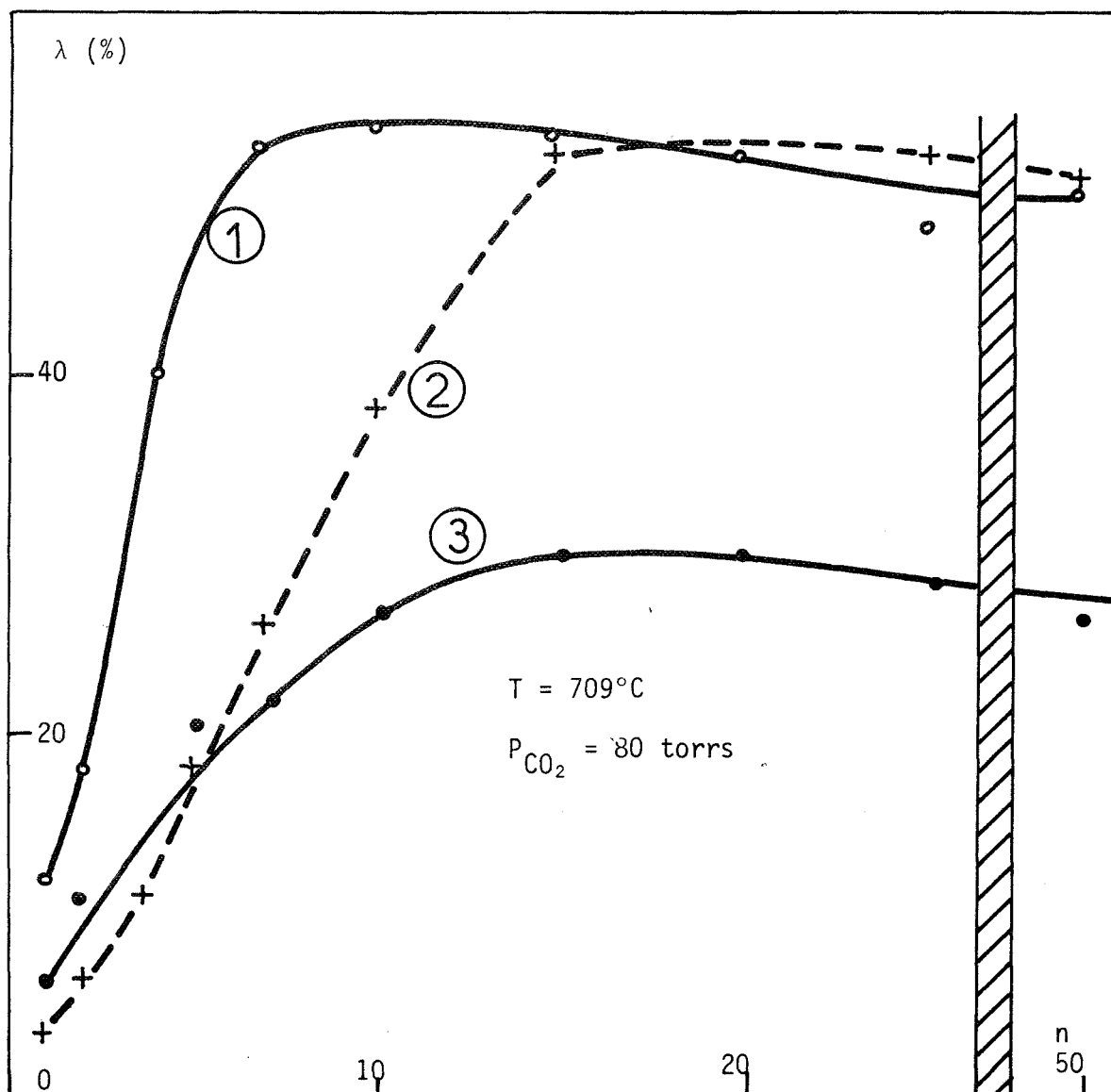


FIGURE V-12 - Influence de la composition du mélange sur le degré de conversion de BaCO_3 au bout d'une heure.

- ① ● (BaCO_3 non broyé, TiO_2 broyé 2 h) malaxage dur
- ② + (BaCO_3 non broyé, TiO_2 non broyé) malaxage dur
- ③ ● (BaCO_3 non broyé, TiO_2 broyé 2 h) malaxage doux

que les échantillons obtenus par malaxage "doux". La pression de pastillage et le malaxage rendent les échantillons plus denses ; ils favorisent les contacts $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$ et conduisent à des degrés d'avancement plus importants comme l'illustrent les résultats du paragraphe 2-1-3. On a alors constaté que des échantillons déjà malaxés énergiquement étaient peu affectés par la pression de pastillage (figure V-9). Ce phénomène, déjà constaté dans d'autres travaux antérieurs (7) peut sans doute s'expliquer en considérant que le pré-malaxage des échantillons les a déjà considérablement tassés : dès lors, la pression de pastillage qu'on leur a imposée ne peut plus augmenter leur compacité de façon importante.

L'influence de la composition du mélange réactionnel ne peut s'expliquer d'une manière aussi simple ; pour en préciser les effets sur la vitesse, il est nécessaire de raisonner dans le cadre d'un modèle de contacts intergranulaires. Des modèles de ce type, établis dans la première partie de ce document, vont être confrontés à l'expérience dans le prochain paragraphe.

V-2-3 - ACCORD DES PREVISIONS DES MODELES THEORIQUES DE CONTACTS INTERGRANULAIRES AVEC L'EXPERIENCE

L'examen de l'état des grains (cf. § 2-1-1) met en évidence l'absence d'uniformité de la granulométrie des produits utilisés : le dioxyde de titane employé est composé d'un mélange de gros grains et de petits grains ; la granulométrie du carbonate de baryum, un peu plus régulière, est loin d'être uniforme également.

Or, les modèles théoriques présentés au paragraphe 3 du chapitre II sont fondés sur l'hypothèse de l'uniformité de la taille des grains de chaque constituant ; ils ne peuvent donc rendre compte exactement de l'état réel du mélange $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$; chacun de ces modèles apparaît donc comme un cas limite représentatif de la réalité.

D'autre part, lorsqu'on fait varier un paramètre pour étudier son influence sur la réaction, le même modèle n'est peut être pas constamment applicable sur toute la gamme des valeurs prises par ce paramètre.

Il est d'ailleurs illusoire de penser trouver un modèle simple qui tienne compte exactement de facteurs aussi différents que le type du broyeur utilisé, le mode de malaxage, la pression de pastillage ...

Malgré tout, nous allons montrer que les modèles limites, si imparfaits et simplistes soient-ils rendent correctement compte des phénomènes observés expérimentalement. Nous rappelons que le modèle 1 est relatif à un mélange de grains

de dimensions très voisines ; les modèles 2 par contre, supposent que les grains d'un constituant sont beaucoup plus gros que ceux de l'autre ; le modèle 2b suppose en outre une interaction forte entre grains A et grains B.

Compte tenu des notations adoptées dans l'exposé théorique et la présentation des résultats expérimentaux, le constituant A désignera désormais le carbonate de baryum, le constituant B, le dioxyde de titane et le gaz G le dioxyde de carbone.

Nous rappelons dans le tableau V-2 les expressions des grandeurs Δm et λ_A obtenues dans le cadre de chacun des modèles théoriques. Les notations sont celles du paragraphe II-3.

V-2-3-1 - INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU MELANGE REACTIONNEL

- Les courbes expérimentales $\Delta m(n)$ présentent un maximum (fig. V-11) les modèles théoriques 1 et 2-b prévoient également ce maximum (fig. II-7) ;

- l'abscisse n_{\max} de ce maximum dépend du degré de broyage du dioxyde de titane entrant dans le mélange ; on trouve expérimentalement :

$n_{\max} \neq 4$ pour une durée de broyage de 2 h (fig. V-11).

$n_{\max} \neq 12$ pour un temps de broyage nul,

n_{\max} est d'autant plus petit que la granulométrie de TiO_2 (composé B) est plus fine.

Or, la forme mathématique (5) de l'équation $\Delta m(n)$ établie pour le modèle 1 (tableau V-2) permet de calculer à priori l'abscisse du maximum :

$$n_{\max} = \frac{V_A M_A}{V_B M_B} \cdot \frac{v_B}{v_A} = 2,5 \frac{v_B}{v_A}, \text{ car les densités des deux produits sont}$$

très voisines et $\frac{M_A}{M_B} = 2,5$ (86).

. De même, le modèle n° 2b permet d'écrire que $n_{\max} = n_{\lim}$; n_{\lim} défini en II-3-2 est proportionnel à $\left(\frac{v_B}{v_A}\right)^{1/3}$.

Les deux modèles théoriques 1 et 2b prévoient donc que n_{\max} est fonction croissante de v_B , ce qui explique bien les résultats expérimentaux.

- les courbes expérimentales $\lambda_A(n)$ présentent une partie croissante, quasiment linéaire, suivie d'un palier horizontal. Le phénomène, très net pour les deux courbes relatives à la préparation par malaxage "dur" est un peu plus estompé pour la troisième courbe (fig. V-12).

. Le modèle théorique qui rend le mieux compte de ce palier est le modèle 2b (fig. II-7-b-3).

. Le modèle 1 prévoit cependant l'existence d'une asymptote horizontale et l'allure de la courbe théorique $\lambda_A(n)$ correspondante n'est pas très différente de celle des courbes expérimentales (fig. V-12 et II-7-b-1).

. Le modèle 2a ne rend pas du tout compte de la forme des courbes $\Delta m(n)$ et $\lambda_A(n)$, nous verrons cependant qu'il permet d'interpréter certains résultats liés à la compacité du mélange.

V-2-3-2 - INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE DES CONSTITUANTS DU MELANGE REACTIONNEL

. Le premier modèle prévoit que le degré d'avancement de la réaction, exprimé par Δm ou λ_A (formules (5), (6) du tableau V-2) est fonction décroissante du volume des grains du composé $B(TiO_2)$; cela recoupe bien les résultats expérimentaux du paragraphe 2-1-2. Par contre, il prévoit la même influence pour le carbonate de baryum, ce qui n'est pas confirmé par l'expérience. Il n'est pas étonnant que ce premier modèle ne soit pas adapté à cette étude, en effet, de par son hypothèse $v_A \neq v_B$, il se prête mal à des études d'influences séparées de granulométries.

. Le modèle 2b par contre, rend mieux compte de la réalité ; selon en effet que le mélange est saturé en $BaCO_3$ ($n < n_{lim}$) ou non ($n > n_{lim}$), le degré d'avancement de la réaction est fonction de v_B et indépendant de v_A (tableau VI-2, formules 12-13) ou bien, au contraire fonction de v_A et indépendant de v_B (formules 15-16).

C'est ainsi que, pour des valeurs de n supérieures à n_{lim} , les courbes $\lambda_A(n)$ présentent effectivement un palier dont la hauteur n'est pas liée au degré de broyage de TiO_2 , donc à sa granulométrie (fig. V-12).

Pour des valeurs de n inférieures à n_{lim} , au contraire, dans le cas du mélange équimolaire par exemple, le degré d'avancement redevient fonction décroissante de v_B (fig. V-6).

TABLEAU V-2

	Δm	λ_A
<p><u>Modèle n° 1</u></p> <p>$v_A \neq v_B$</p> <p>$a_0 \neq \alpha' v_A^{2/3} \neq \alpha' v_B^{2/3}$</p>	$k(t) \cdot z \frac{v_A v_B m \cdot n \cdot a_0}{(M_A + nM_B) (v_A v_B + v_B v_A n)}$ <p>(5)</p>	$\frac{k(t)}{M_G} \cdot z \frac{v_A v_B n a_0}{v_B v_A + n v_A v_B}$ <p>(6)</p>
<p><u>Modèle n° 2a</u></p> <p>$v_A \ll v_B$</p>	$\alpha' k(t) \cdot K_B \frac{v_A}{v_B^{1/3}} \frac{m}{M_A + nM_B}$ <p>(10)</p>	$\frac{\alpha' k(t)}{M_G} K_B \frac{v_A}{v_B^{1/3}}$ <p>(11)</p>
<p><u>Modèle n° 2b</u></p> <p>$v_A \ll v_B$</p>	<p>$n < n_{lim}$</p> $\alpha' k(t) K'_B \left(\frac{v_B}{v_B}\right)^{1/3} M_B^{2/3} \frac{mn}{M_A + nM_B}$ <p>(12)</p>	$\frac{\alpha' k(t)}{M_G} K'_B \left(\frac{v_B}{v_B}\right)^{1/3} M_B^{2/3} n$ <p>(13)</p>
<p>$n_{lim} = \frac{v_A}{v_B K'_B M_B^{2/3}} \left(\frac{v_B}{v_A}\right)^{1/3}$</p> <p>$n > n_{lim}$</p>	$\alpha' k(t) \frac{v_A}{v_A^{1/3}} \frac{m}{(M_A + nM_B)}$ <p>(15)</p>	$\frac{\alpha' k(t)}{M_G} \frac{v_A}{v_A^{1/3}}$ <p>(16)</p>

Inversement, on peut expliquer pourquoi, dans le cas d'un mélange équimolaire la granulométrie du carbonate n'a aucune influence sur la vitesse de la réaction. En effet, sur la figure V-12, il apparaît que la valeur $n = 1$ est bien inférieure à la composition limite n_{lim} ; mais il convient de remarquer que les courbes représentées sur cette figure sont relatives à du carbonate de baryum non broyé ; que se passe-t-il avec du $BaCO_3$ broyé ? Rappelons l'expression de n_{lim} :

$$n_{lim} = \frac{v_A}{v_B} \left(\frac{v_B}{v_A} \right)^{1/3} \frac{1}{M_B^{2/3}} \frac{1}{K'_B}$$

Cette valeur est donc fonction décroissante du volume des grains de $BaCO_3$, v_A . Par conséquent, si, en l'absence de tout broyage de carbonate, n_{lim} est déjà supérieur à l'unité, il en sera a fortiori de même lorsqu'on fera décroître par broyage la valeur de v_A . L'étude d'influence de la granulométrie de $BaCO_3$ a donc été entièrement menée dans des conditions où n est inférieur à n_{lim} . Le modèle théorique 2b prévoit bien alors l'indépendance de Δm et λ_A à l'égard de v_A , ce qu'est venue confirmer l'expérience.

On peut expliquer plus concrètement l'existence de ces deux zones de composition du mélange où les influences de granulométrie sont si différentes :

. Pour un mélange saturé en carbonate de baryum ($n < n_{lim}$), la surface des grains de TiO_2 est entièrement tapissée de grains de $BaCO_3$ et c'est donc elle seule qui fixe la grandeur de l'interface réactionnel, indépendamment de la grosseur des grains de $BaCO_3$. Par contre, pour un mélange plus pauvre en carbonate ($n > n_{lim}$), les grains de ce dernier sont tous en position réactive et c'est leur taille seule qui détermine la grandeur de l'interface, quelle que soit la granulométrie de TiO_2 .

Le modèle 2b paraît donc très adapté à la prévision des influences de granulométrie dans le mélange $BaCO_3$ - TiO_2 ; il faut cependant l'employer avec réserve dans les cas où le dioxyde de titane a subi un broyage important, car alors, son hypothèse fondamentale ($v_B \gg v_A$) n'est plus valable. Il est intéressant de noter que, d'après le modèle 2b, les différents grains présents dans le mélange ne possèdent pas toujours à un instant donné, le même taux de réaction, ce qui enlève une partie de sa signification à la notion de degré d'avancement global λ_A ou λ_B :

- En effet, pour un mélange non saturé en $BaCO_3$ ($n > n_{lim}$).

. tous les grains de carbonate sont en position réactive efficace et ont un comportement identique, leur taux de réaction commun est :

$$\lambda_{A \text{ lim}} = \frac{\alpha' k(t)}{M_G} \frac{v_A}{v_A^{1/3}} \quad (\text{cf. tableau V-2})$$

Par exemple, pour les échantillons décrits par la figure V-12 (dans le cas d'un malaxage dur) $\lambda_{A \text{ lim}} \neq 50 \%$ (pour l'échéance de temps adoptée : une heure de réaction à 720°C).

. Les grains de dioxyde de titane ont également tous le même comportement mais, leur taux de réaction est différent de celui du carbonate ; on a, en effet $\lambda_B = \frac{\lambda_{A \text{ lim}}}{n}$. Par exemple, pour $n = 20$, et dans les mêmes conditions que précédemment, le taux de réaction des grains de TiO_2 est $\lambda_B \neq 2,5 \%$.

- Pour un mélange saturé en BaCO_3 ($n < n_{\text{lim}}$)

. une partie seulement des grains de carbonate est en position réactive, on montre aisément que cette fraction est égale à n/n_{lim} , leur taux commun de réaction est toujours λ_{lim} . Une autre partie des grains n'est pas en position favorable et ne réagit pas: leur taux de réaction est nul.

. le taux de réaction des grains de TiO_2 est égal à $\frac{\lambda_A}{n}$ soit $\frac{\lambda_{\text{lim}}}{n_{\text{lim}}}$

(qui est la valeur de λ_A pour $n = 1$). Pour le mélange représenté par la courbe 1 de la figure V-12, on observe par exemple les situations suivantes :

- pour $n = 1$, environ 75 % des grains de BaCO_3 ne réagissent pas, les 25 % restants atteignent 50 % de taux de réaction ; les grains de TiO_2 ont tous réagi à 12 % environ.

- pour $n = 2$, seuls changent les pourcentages de grains de BaCO_3 inactifs (50 %) et actifs (50 %).

V-2-3-3 - INFLUENCE DU MODE DE PREPARATION DE L'ECHANTILLON

L'influence de la pression de pastillage ou du temps de malaxage sur l'avancement de la réaction a été attribuée qualitativement à l'augmentation de la compacité des échantillons soumis à ces traitements (cf. § 2-2-2). Ce facteur intervient directement dans certains modèles théoriques :

- Ainsi, dans le traitement du modèle 2a, on introduit la constante K_B'' qui traduit l'espace libre intergranulaire ; des expressions (11) et (12) rappelées dans le tableau V-2, on déduit que Δm et λ_A , fonctions décroissantes de K_B'' par l'intermédiaire de K_B , sont fonctions croissantes de la compacité du mélange.

- De même, dans le traitement du modèle 1, z , le nombre moyen de proches voisins d'un grain est directement lié à la densité du mélange (z augmentant avec la compacité) ; Δm et λ_A , fonctions croissantes de z (cf. (5), (6) tableau V-2) augmentent donc quand la compacité devient plus importante.

- Le modèle 2-b, par contre, qui suppose déjà des contacts optimaux entre grains A et grains B ne peut tenir compte de l'influence de la compacité.

Il faut noter qu'un modèle plus élaboré devrait supposer que la compacité globale du mélange intervient aussi au niveau de chaque contact élémentaire, en modifiant l'aire interfaciale entre deux grains.

D'autre part, le rôle du malaxage dur n'est pas seulement d'augmenter la densité du milieu réactionnel, mais aussi de réduire la taille des grains, ce qui peut avoir le même effet sur la vitesse de réaction.

Ces réserves mises à part, les modèles 1 et 2a peuvent rendre compte au moins qualitativement de l'influence de la préparation constatée expérimentalement.

En conclusion de cette confrontation de la théorie à l'expérience, nous pouvons dire que deux modèles, l'un correspondant à un mélange de grains de dimensions comparables (modèle 1), l'autre à un mélange de gros grains de TiO_2 et de petits grains de BaCO_3 (modèle 2b) rendent bien compte de l'influence de facteurs aussi divers que la granulométrie au TiO_2 et la composition du mélange. Seul le modèle 2b donne une interprétation globale des influences de grosseurs de grain ; de même, seul le modèle 1 est capable de prévoir le rôle de la densité des échantillons.

La réalité du mélange $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$ se situe sans doute à mi-chemin de ces cas limites ; le dioxyde de titane, en effet, présente un spectre granulométrique assez étalé : à côté de petits grains de taille comparable à ceux du carbonate de baryum, il comporte des grains beaucoup plus gros. Le mélange $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$ est donc probablement une superposition de deux mélanges limites décrits par le modèle 1 et le modèle 2b.

Pour finir, nous constaterons que dans cette étude, nous n'avons pas tenu compte de l'incidence possible du broyage sur la création de défauts susceptibles de jouer un rôle dans la cinétique des réactions.

De même, nous avons négligé les éventuels effets de la tension superficielle des différents interfaces qui peuvent théoriquement déplacer les équilibres chimiques et jouer un rôle cinétique important.

MECANISME DE LA REACTION : $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2$

Pour terminer cette étude, nous voudrions proposer un mécanisme pour la réaction $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2$.

A cette fin, nous allons d'abord déduire de la forme des courbes expérimentales $\lambda(t)$ que le processus limitant de la réaction est un phénomène de diffusion à l'état solide. Puis, en adoptant la démarche déjà suivie au chapitre II, nous formulerons le mécanisme de la réaction en partant de notre connaissance bibliographique des défauts de structure des composés mis en jeu. Nous jugerons enfin de la validité de ce mécanisme en confrontant les lois théoriques vitesse-pression qu'il permet d'établir aux résultats expérimentaux présentés dans le chapitre précédent.

VI-I - LOI CINETIQUE

Nous avons, dans le chapitre II souligné la grande variété des lois cinétiques adoptées par les auteurs pour décrire l'évolution d'une réaction solide-solide. Dans le cas de la réaction de synthèse du métatitanate de baryum, la gamme est beaucoup plus restreinte, du fait du nombre relativement réduit d'études cinétiques isothermes.

Les travaux que nous connaissons se limitent à l'emploi de la simple loi de JANDER (49) ; l'accord avec les courbes d'évolution est jugé très bon par CREPAZ et GOTTARDI (12), moyen par MANGEL et DOSKOCIL (88) et par SPIESS (7). Dans ces deux dernières publications, la transformée de Jander des courbes $\lambda(t)$ apparaît comme une ligne brisée en trois segments. C'est pourquoi nous nous permettrons de penser qu'en général, la loi de Jander ne constitue pas une bonne représentation de l'évolution du système. Nous allons le vérifier également sur nos propres courbes expérimentales.

Dans le paragraphe 1-1 du chapitre 5, nous avons pu noter l'affinité des différentes courbes cinétiques. Il est donc possible d'étudier leur forme sur une de leur représentantes, en l'occurrence, celle obtenue à 720°C pour une pression de dioxyde de carbone de 150 torrs et un mélange équimolaire. Sur la figure VI-1,

nous avons représenté la transformée de JANDER $J(\lambda)$ de cette courbe en fonction du temps. La courbe $J(\lambda)$ obtenue est très différente de la droite attendue ; par conséquent, l'évolution de notre système ne peut être décrite par la simple loi de JANDER.

Sur le même graphique est figurée également la loi de VALENSI-CARTER qui, nous l'avons vu au chapitre II est une forme améliorée de la loi de Jander :

$$V(\lambda) = \frac{[1 + (Z-1)\lambda]^{2/3} + (Z-1)(1-\lambda)^{2/3} - Z}{(1-Z)} = kt.$$

dans cette expression Z est le coefficient d'expansion de la nouvelle couche par rapport au constituant sur lequel elle s'édifie. Pour le couple $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$, par exemple, on peut calculer $Z = 2,08$ (86). La courbe $V(\lambda)$ n'est pas non plus une droite, ce qui conduit à rejeter également la loi de VALENSI-CARTER.

Les essais des autres lois classiques présentées dans le chapitre II de ce document se sont révélés tout aussi infructueux.

Dans ce même chapitre, nous avons proposé une loi cinétique de diffusion dans un réseau cristallin imparfait. Cette loi tient compte de l'apparition supposée aléatoire de barrières anormales de potentiel faisant obstacle à la diffusion des particules. De telles barrières sont susceptibles d'apparaître dans le titanate de baryum en cours d'édification, car, celui-ci possède un fort coefficient d'expansion par rapport aux solides de départ ($Z \neq 2$ par rapport à TiO_2) ; dans la zone interfaciale se créent donc des tensions qui en se libérant donnent naissance aux imperfections de réseau.

Le modèle théorique correspondant développé dans le cas d'interfaces plans conduit à la loi différentielle :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k}{X} e^{-bX} \quad (1)$$

Dans cette formule, X est l'épaisseur du produit BaTiO_3 , t le temps, b le nombre moyen d'imperfections par unité de longueur, k la constante de vitesse de la loi parabolique simple.

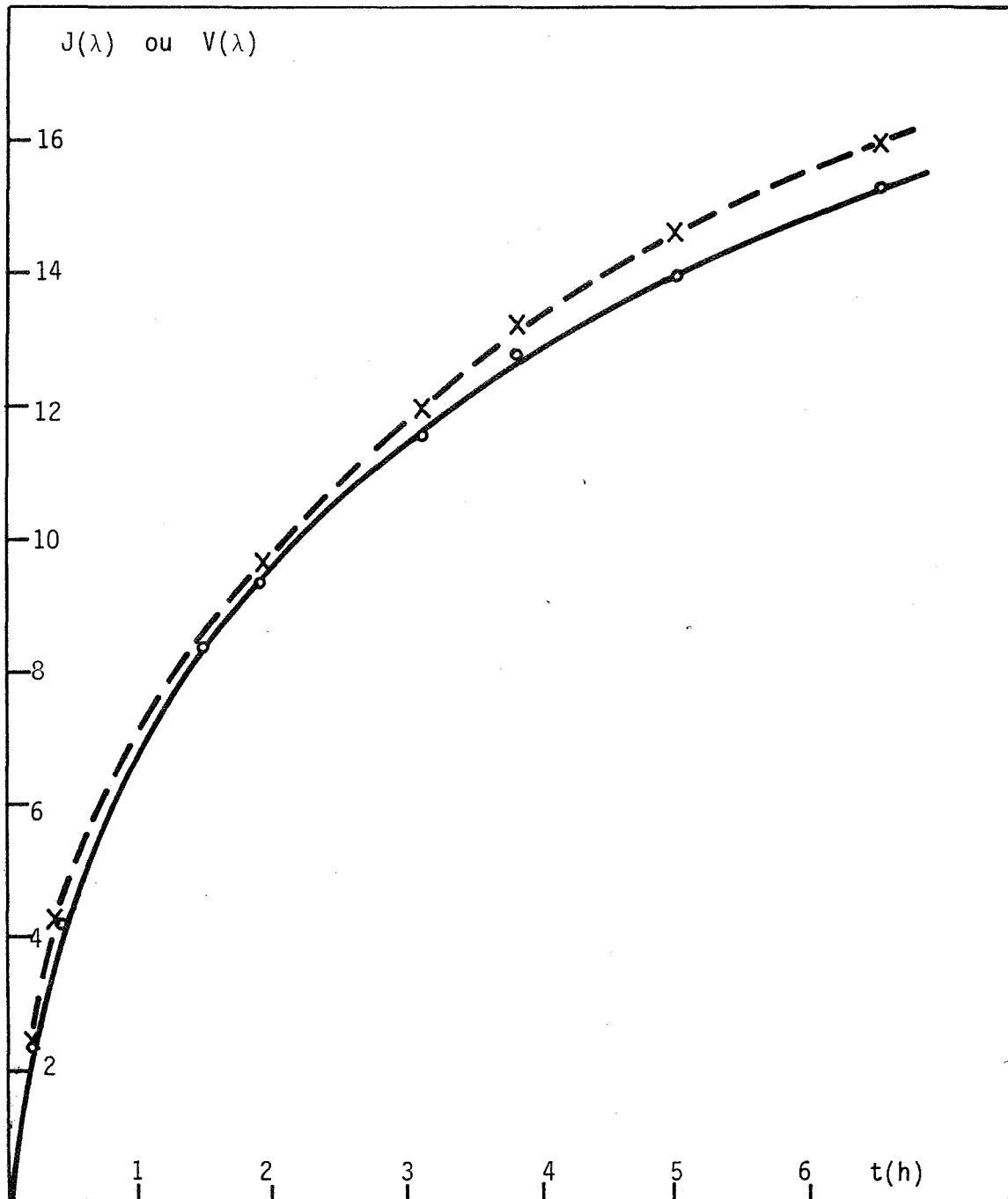


FIGURE VI-1 - Transformées de Jander (— — X — —)
et de Valensi (— — o — —) d'une courbe d'évolution
isotherme $\lambda(t)$.

Ce modèle, établi pour des interfaces plans, peut être étendu au cas des mélanges pulvérulents; en effet, pour des degrés d'avancement modérés, l'épaisseur de la couche de diffusion reste faible par rapport aux dimensions du grain attaqué et, par conséquent, l'hypothèse de couches de section plane et constante ne doit pas introduire une erreur importante. Dans ces conditions, X peut être considéré comme proportionnel au taux de réaction du grain dans lequel avance la couche de produit. Il reste maintenant à relier le degré d'avancement global à ce taux de réaction. Le paragraphe V-2-3-2 a montré la difficulté du problème ; toutefois, dans le cadre du modèle de mélange de grains 2b, ces deux grandeurs sont égales (à condition que la couche progresse dans le grain de TiO_2).

Sous réserve que ces différentes hypothèses soient vérifiées, le degré d'avancement global peut donc être pris proportionnel à X. Par conséquent, l'équation (1) représente également l'écriture différentielle des lois $\lambda(t)$. Leur forme intégrale s'écrit :

$$\frac{1}{b} + \left(\lambda - \frac{1}{b}\right) e^{b\lambda} = kbt.$$

L'accord entre courbe expérimentale et courbe théorique, recherché par le calcul automatique est très bon. Comme on le constate sur la figure VI-2, la loi de "diffusion freinée" explique la forme particulière des courbes isothermes d'évolution. Pour conclure, notons les deux remarques suivantes :

- la loi cinétique se met sous la forme $t = \frac{f(\lambda)}{k}$, où k, constante de vitesse de la simple loi parabolique n'est pas fonction de λ , mais seulement des conditions expérimentales. On retrouve là, la propriété d'affinité entre courbes $\lambda(t)$ remarquée lors de l'étude cinétique expérimentale du § III-1-1.

- la loi cinétique relative à la réaction solide-solide considérée découle d'un processus limitant de diffusion en phase solide.

Avant de proposer un mécanisme de réaction, il est nécessaire de préciser la nature des défauts ponctuels des différents solides ; les modèles établis au chapitre II attribuent en effet à ces défauts un rôle primordial dans les transports de matière en phase solide.

VI-2 - DEFANTS DE STRUCTURE DU DIOXYDE DE TITANE ET DU METATITANATE DE BARYUM

De nombreux travaux ont montré que le dioxyde de titane et le métatitanate de baryum présentaient des défauts de structure dépendant de la pression d'oxygène. Par contre, la connaissance des défauts du carbonate de baryum est peu avancée.

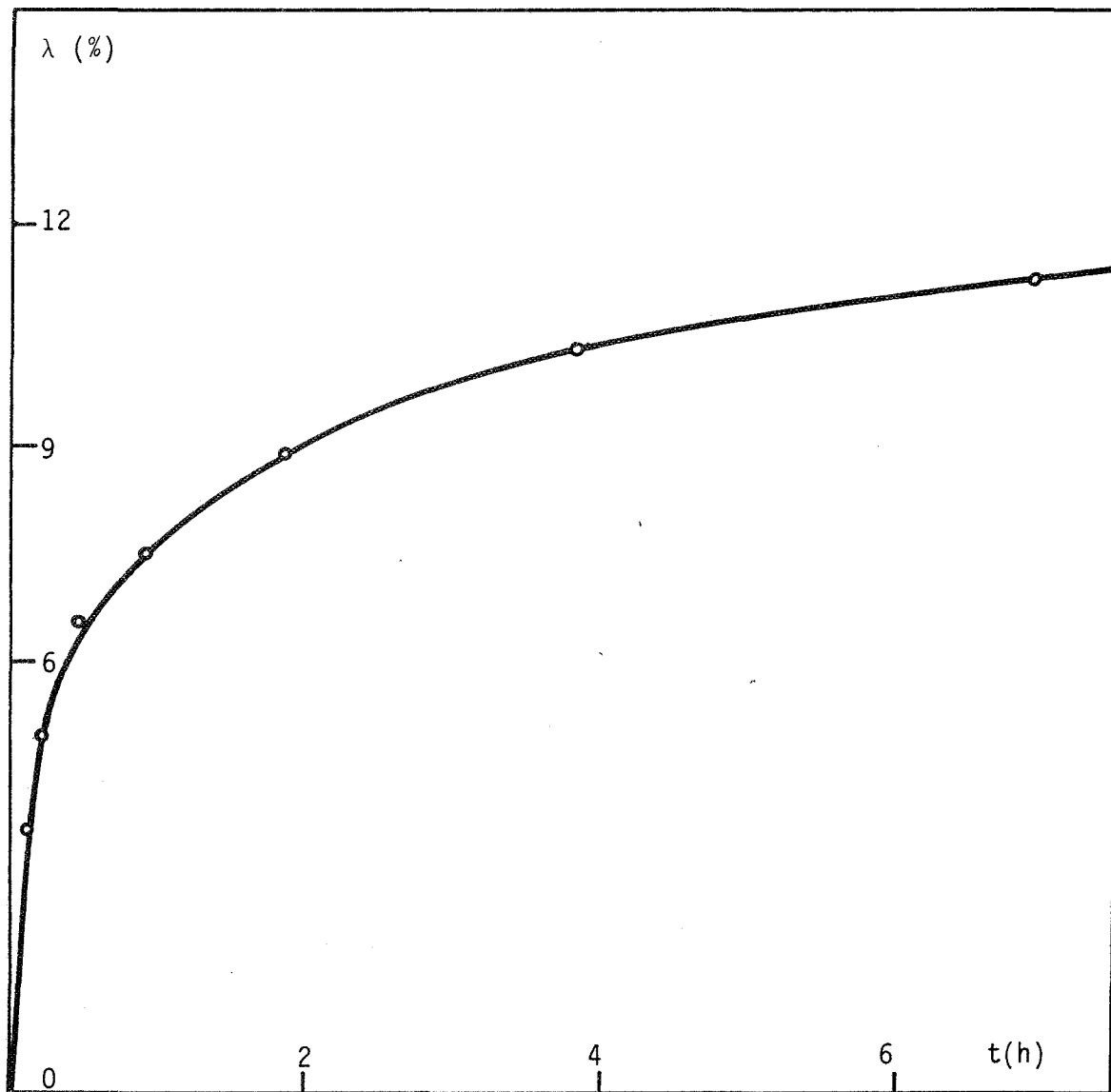


FIGURE VI-2 - Accord entre la loi de "diffusion freinée" (petits cercles o) et une courbe expérimentale d'évolution isotherme (trait continu)

VI-2-1 - DEFAUTS DU RUTILE

A la suite des nombreuses études consacrées au rutile, les résultats suivants sont généralement reconnus :

Le rutile est un semi-conducteur de type n présentant une sous stoechiométrie en oxygène. On peut donc l'écrire sous la forme TiO_2-x . Parfois, cette non-stoechiométrie est attribuée à la présence de cations Ti^{3+} interstitiels (102, 103) mais plus généralement, on retient un défaut lacunaire en oxygène (104 à 107). Certains auteurs se prononcent également en faveur de la présence simultanée de ces deux défauts (75, 109).

Les études de conductivité électrique en fonction de la pression d'oxygène conduisent à la loi suivante :

$$\sigma = k P_{\text{O}_2}^{-1/n} \quad \text{avec } 4,5 \leq n \leq 6$$

Dans le domaine de pression d'oxygène et de température choisi pour nos expériences, la valeur de n est souvent trouvée très proche de 6.

Nous supposons donc par la suite, en accord avec la majeure partie des auteurs, que le défaut prédominant du rutile est une lacune d'oxygène doublement ionisée, ce qui s'écrit, en notation de BESSON (55) : $\Pi_1 = \langle \begin{smallmatrix} 2+ \\ 2- \end{smallmatrix} \rangle, 2e^-$

VI-2-2 - DEFAUTS DU METATITANATE DE BARYUM

Etant données les multiples utilisations du métatitanate de baryum en électronique, de nombreux travaux ont tenté de préciser la nature de ses défauts de structure. La principale technique utilisée dans ces recherches est la conductimétrie. Les résultats expérimentaux sont remarquablement cohérents entre eux mais sont interprétés de façon différente selon les auteurs :

Pour des faibles pressions d'oxygène ou dans des atmosphères réductrices, la conductivité électrique, de type n , obéit à la loi : $\sigma = k P_{\text{O}_2}^{-1/m}$ avec $4 < m < 6$ (la valeur $m = 6$ étant la plus couramment observée) (70, 95, 96, 97, 98, 110, 111, 112).

Pour des pressions plus fortes, la conductivité, de type p, dépend de la pression d'oxygène selon la loi : $\sigma = k P_{O_2}^{1/m'}$, avec $4 \leq m' \leq 5$ ($m' = 4$ est la valeur la plus fréquente) (70, 96, 97, 110).

A 700°C, la transition n-p est observée pour $P_{O_2} = 10^{-11}$ atm (96, 98, 110). Dans notre domaine d'étude ($P_{O_2} > 10^{-4}$ torrs), le métatitanate de baryum est donc de type p.

Le type n est généralement attribué à la présence de lacunes anioniques doublement ionisées : $\Pi_2 = \langle \begin{smallmatrix} 2+ \\ 2- \end{smallmatrix} \rangle, 2e^-$.

Le type p fait l'objet de diverses interprétations trouvant leur origine dans des approches théoriques différentes de l'équilibre thermodynamique des défauts de BaTiO₃.

- en considérant les trois sous-réseaux ioniques comme indépendants, on ne peut expliquer simplement les valeurs prises par m' ; il est nécessaire de faire intervenir des niveaux d'impuretés accepteurs (96, 98).

- en écrivant par contre l'équilibre global du cristal, on peut alors attribuer les valeurs de m' :

. soit, à un défaut prédominant constitué d'une lacune de baryum une fois ionisée : $\delta_2 = \langle h^+ \rangle_{2+}, h^+$ (70, 98)

. soit, à un défaut constitué de deux lacunes associées (68) ou non (62) : $\langle \begin{smallmatrix} 2+ \\ 2- \end{smallmatrix} \rangle$ et $\langle \begin{smallmatrix} 2- \\ 2+ \end{smallmatrix} \rangle$

L'exposé du mécanisme adoptera le premier type de défaut δ_2 .

VI-3 - FORMULATION DU MECANISME DE LA REACTION

VI-3-1 - DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

La connaissance du mécanisme de la réaction $BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2$ doit permettre de répondre d'abord à deux questions importantes : à quel(s) interface(s) se crée la nouvelle phase de titanate ? Par quels processus et sous quelle forme les espèces chimiques arrivent-elles au contact les unes des autres pour réagir ? La littérature fournit quelques éléments de réponse : des coupes, réalisées sur des échantillons composés initialement de pastilles accolées de carbonate de baryum et de rutile, montrent que l'interface BaTiO₃/TiO₂ est mobile, tandis

que l'interface $\text{BaTiO}_3/\text{BaCO}_3$ reste fixe (88, 91, 87). La conclusion de ces études est que le réseau de titanate croît à l'interface $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ grâce à un transport de baryum depuis l'autre interface (cf II-2-1) ; cependant, ni la nature exacte de l'espèce diffusante, ni celle des réactions auxquelles elle participe ne sont encore bien définies ; le problème posé par le transfert nécessaire de l'oxygène d'une interface à l'autre n'est pas envisagé dans la littérature.

Le mécanisme que nous allons proposer doit confirmer les résultats déjà connus et préciser les points qui restent dans l'ombre. Au cours du chapitre II, ont été établis des modèles pour les réactions entre un carbonate et un oxyde ; le mécanisme de la réaction entre BaCO_3 et TiO_2 sera traité comme un cas particulier de ce modèle général.

VI-3-2 - HYPOTHESES ET NOTATIONS

Nous reprendrons les hypothèses adoptées au paragraphe II-2-2 en les adaptant au cas particulier traité ici :

- le titanate de baryum formé entre les réseaux de TiO_2 et BaCO_3 forme une couche homogène limitée par deux interfaces plans et parallèles (fig. VI-3).
- la réaction se propage par diffusion dans la couche, de défauts ponctuels de charge effective nulle. Pour chaque réseau, le défaut diffusant est en général celui qui serait le plus stable thermodynamiquement (hypothèse du défaut prédominant). C'est ainsi que seront envisagées les diffusions des défauts Π_1 dans TiO_2 et δ_2 dans BaTiO_3 .
- le dioxyde de carbone se dégage à l'interface $\text{BaCO}_3/\text{BaTiO}_3$; par conséquent, tout autre gaz peut arriver à cet interface ; par contre, il n'est pas nécessaire de supposer que les gaz ont accès à l'interface $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$.
- les composés solides possèdent une très faible pression de vapeur saturante et leur transport par la phase gazeuse peut être négligé.

Les notations sont tout à fait analogues à celles employées dans le chapitre II. Par souci de concision, le même symbole pourra représenter un élément de structure et sa concentration.

La nature du défaut prédominant du titanate de baryum (lacunes de baryum) permet de prendre pour le mécanisme de la réaction une formulation similaire à celle utilisée pour le cas 3-3 du modèle général.

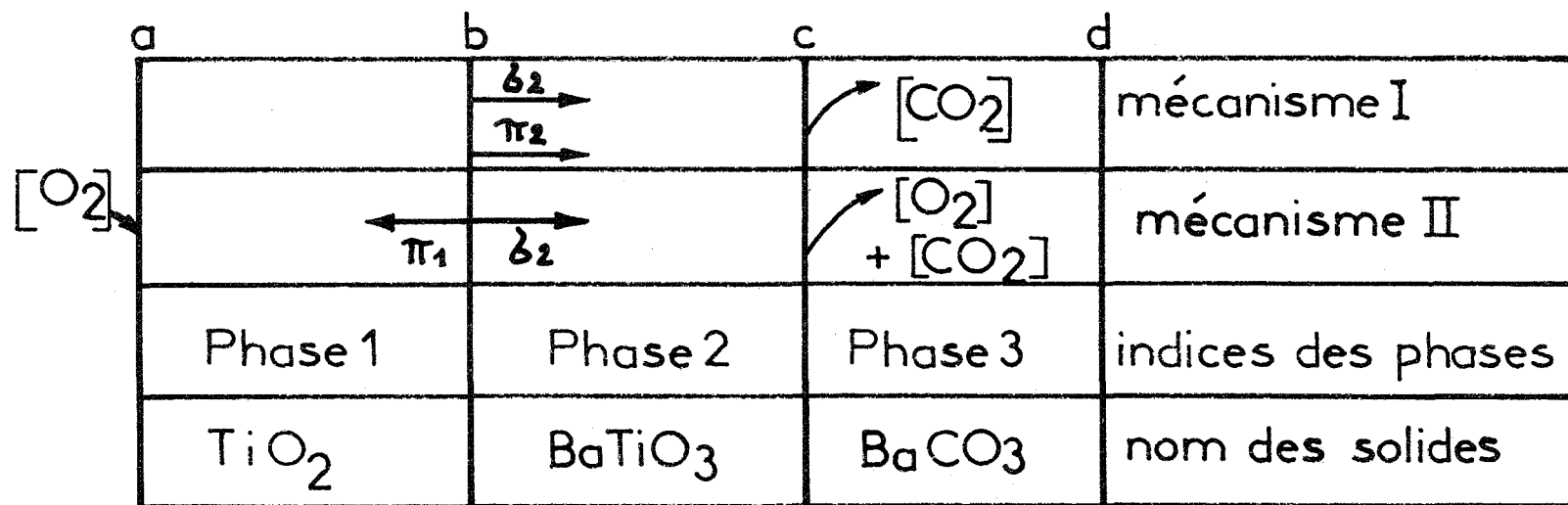


FIGURE VI-3 - Positions respectives des interfaces

Sens de diffusion des espèces :

δ_2 (lacunes de baryum dans $BaTiO_3$)

π_2 (lacunes d'oxygène dans $BaTiO_3$)

π_1 (lacunes d'oxygène dans TiO_2)

VI-3-3 - ETAPES SUCCESSIVES DU MECANISME DE LA REACTION

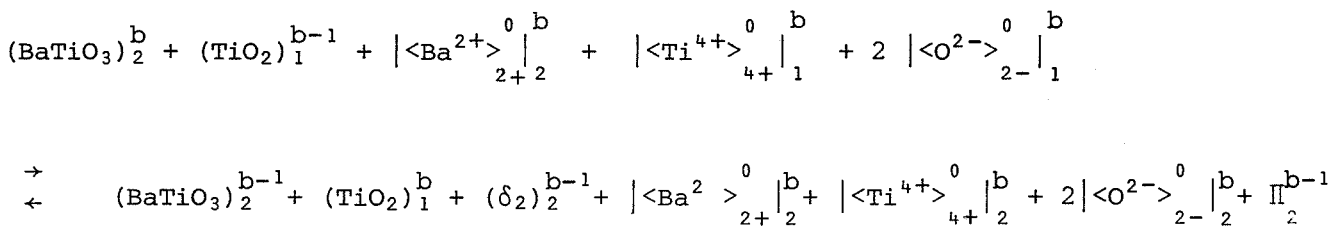
Deux grands types de mécanismes seront proposés, selon que l'oxygène est transporté dans la phase solide ou dans la phase gazeuse. Dans le premier cas, nous dirons que nous avons le mécanisme I, dans le second cas le mécanisme II. Pour chaque modèle, les dispositions relatives des phases du système, les sens de diffusion des différentes particules sont indiqués par la figure VI-3.

Envisageons tout d'abord une étape commune à chaque mécanisme permettant l'initiation de la réaction à l'interface b.

interface b : La réaction se produisant à cet interface résulte du saut dans la phase 1 (TiO_2) d'un ion baryum de la couche superficielle de la phase 2 (BaTiO_3) (Lorsqu'au commencement de la réaction, les deux réseaux BaCO_3 et TiO_2 sont en contact direct, le premier saut concerne bien sûr le cation du carbonate).

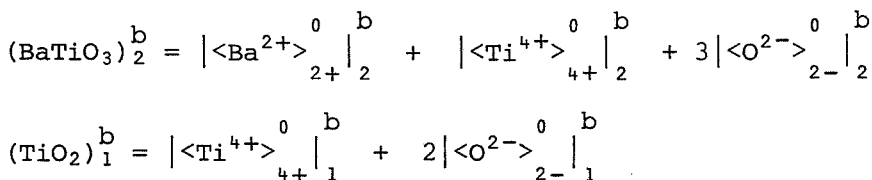
L'arrivée de cette espèce étrangère dans la phase rutile conduit à une structure instable qui se réorganise en créant une unité de construction de BaTiO_3 lacunaire en oxygène ; en même temps, une unité de TiO_2 est détruite et l'interface avance (cf. figure VI-4). La conséquence en est que, sans aucun déplacement d'atomes, une unité de BaTiO_3 , notée $(\text{BaTiO}_3)_2^b$ superficielle avant la réaction se retrouve maintenant sur la couche sous-jacente devenant alors $(\text{BaTiO}_3)_2^{b-1}$; en même temps, une unité interne de TiO_2 notée $(\text{TiO}_2)_1^{b-1}$ se retrouve en position interfaciale $(\text{TiO}_2)_1^b$.

L'écriture correcte de ce saut d'atome et la réorganisation qui en résulte peut se formuler ainsi : (réaction (B1)).



nouvelle unité de structure

avec la notation :



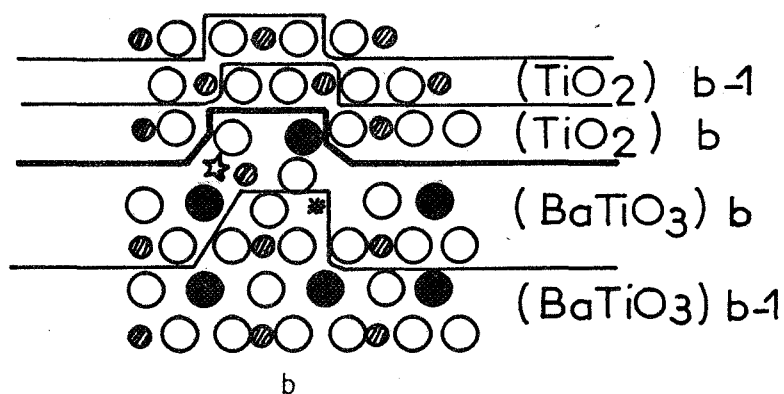
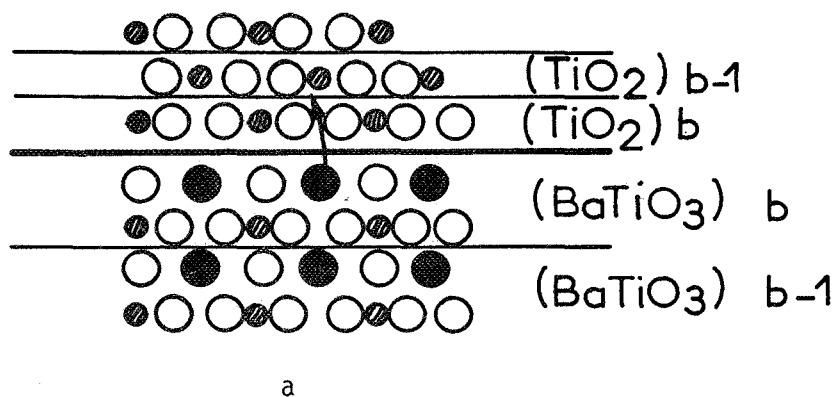


FIGURE VI-4 - Transition de phases à l'interface $\text{TiO}_2/\text{BaTiO}_3$

- les cercles noirs, blancs et hachurés représentent respectivement Ba^{2+} , O^{2-} , Ti^{4+}
- les étoiles noires et blanches représentent les lacunes de baryum (δ_2) et d'oxygène (Π_2)

- a) représentation schématique des réseaux avant réaction.
La flèche indique le saut de Ba^{2+} première étape de la réaction.
- b) fin de la réaction, une unité de BaTiO_3 a été construite (en fait : $\text{BaTiO}_2 + \Pi_2$), la modification de l'interface et des couches sous-jacentes est indiquée.

L'hypothèse implicite de deux phases bien définies et pures séparées par un interface bien déterminé n'est qu'une simplification commode. En réalité, il existe probablement une structure continue de BaTiO_3 à TiO_2 et la nouvelle unité de BaTiO_3 se forme quand la valeur critique de solubilité du baryum dans le rutile est atteinte. Néanmoins, une écriture simplifiée a l'avantage de représenter les grandes lignes de la réalité.

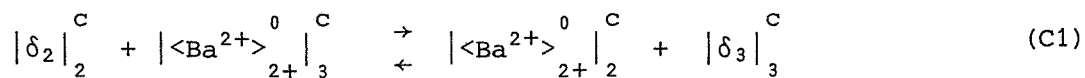
Deux défauts sont créés dans le réseau 2 par la réaction (B1), une lacune d'oxygène Π_2 et une lacune de baryum δ_2 résultant du saut de l'atome de baryum. Or, dans les conditions expérimentales choisies pour étudier la réaction le défaut prédominant est la lacune de baryum δ_2 . Par conséquent, dans les conditions de l'équilibre, le défaut Π_2 est largement négligeable devant δ_2 . Mais, si par contre, l'équilibre du cristal avec l'atmosphère est long à s'établir ou ne peut se réaliser, parce que par exemple l'oxygène ne parvient pas à l'interface b (directement ou indirectement), alors, la concentration en lacunes anioniques Π_2 peut atteindre une valeur non négligeable devant δ_2 ; la coexistence des deux défauts Π_2 et δ_2 a d'ailleurs été invoquée par certains pour expliquer à haute température la conductivité de BaTiO_3 (cf. § VI-2).

Examinons maintenant l'évolution des défauts Π_2 et δ_2 dans le cas du transport de l'oxygène en phase solide.

Mécanisme I : Les défauts δ_2 et Π_2 créés par la réaction (B1) diffusent de l'interface b vers l'interface c où ils sont immédiatement consommés.

Interface c :

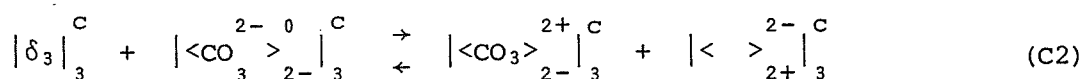
Quand la lacune de baryum δ_2 arrive à proximité du carbonate de baryum un cation de baryum de la phase 3 (BaCO_3) saute dans le site vacant de la phase 2 :



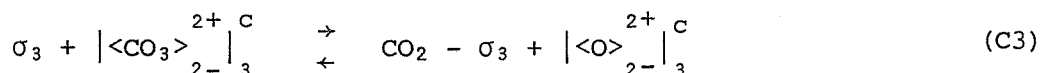
$|\delta_3|_3^c$ est un défaut superficiel du carbonate de baryum similaire à δ_2 dans la phase 2 :

$$|\delta_3|_3^c = |< >_{2+}^{2-}, 2h^+|_3^c$$

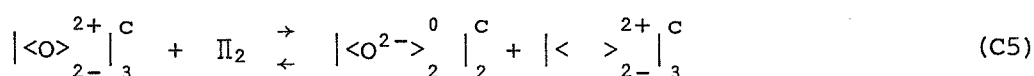
La réaction (C1) est suivie d'un transfert de charge du défaut δ_3 au groupe $|<\text{CO}_3>_{2-}^0|_3^c$ qui initie la décomposition de celui-ci :



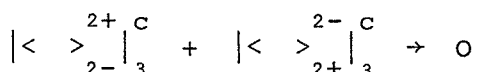
L'intermédiaire neutre $\langle \text{CO}_3 \rangle_{2-}^{2+}$ conduit finalement au dioxyde de carbone gazeux après une étape de désorption qui peut s'écrire avec des sites d'adsorption σ_3 :



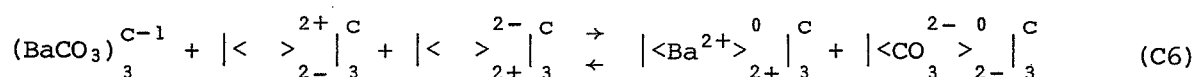
La lacune d'oxygène Π_2 , créée par (B1), à son arrivée à l'interface c, permet l'échange d'oxygène entre les phases 2 et 3 :



Il faut écrire la consommation d'une unité de construction de BaCO_3 ; la lacune cationique et la lacune anionique créées par les réactions (C2) et (C5) se combinent pour donner la réaction :



En prenant en compte la translation de l'interface c, avec des notations similaires à celles utilisées pour la formulation de la réaction (B1), on peut écrire plus correctement :



On doit remarquer qu'ainsi, l'interface c reste toujours à la même place (par rapport à un point de la phase 2), mais la consommation de BaCO_3 au cours de la réaction conduit au mouvement de l'interface externe vers BaTiO_3 ; il y a là une analogie avec des schémas rencontrés dans les études d'oxydation de métaux (réactions de coeur) (79).

Dans ce mécanisme I, les lacunes anioniques Π_2 permettent donc le transfert de l'oxygène de c vers b exclusivement par phase solide.

Nous allons maintenant envisager la possibilité de transfert de l'oxygène par la phase gazeuse uniquement : c'est l'hypothèse de base du mécanisme II.

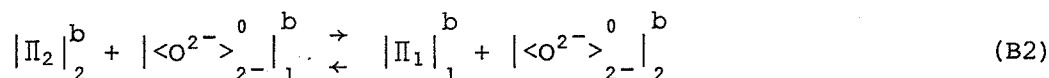
Mécanisme II : Nous supposons maintenant que l'équilibre des défauts du réseau de BaTiO₃ avec l'oxygène peut se réaliser ; dans ces conditions, le seul défaut prédominant du titanate est la lacune cationique δ_2 .

La lacune Π_2 créée par la réaction (B1) est donc consommée tout de suite ; deux cas peuvent être étudiés suivant que l'oxygène gazeux a ou n'a pas accès à la région interfaciale b.

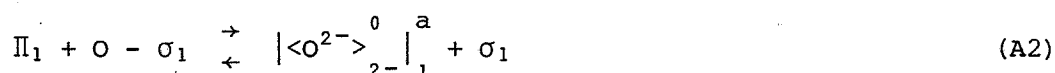
1er cas : l'oxygène gazeux arrive à l'interface b : dans ce cas, on écrira la réaction d'adsorption sur des sites σ_2 et la consommation des lacunes Π_2 :



2ème cas : l'oxygène gazeux ne peut atteindre l'interface b : il est alors prélevé à la phase TiO₂ par une réaction correspondant au simple saut d'un anion dans une lacune (analogue à la réaction (C5)). Un défaut nommé Π_1 est alors créé dans la phase 1 :



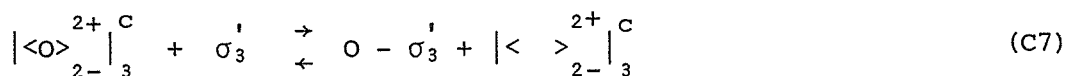
La lacune anionique Π_1 est le défaut prédominant du rutile ; ainsi, il peut diffuser vers l'interface externe a, où se produisent les réactions interfaciales suivantes :



Finalement, dans ces deux cas, c'est un atome d'oxygène gazeux qui remplit la lacune créée par la réaction (B1). Par la suite, nous ne considérerons plus qu'un seul de ces schémas très voisins, en l'occurrence, le deuxième, constitué des étapes A1, A2 et B2.

à l'interface c : on retrouve, dans ce mécanisme II, les réactions (C1), (C2), (C3), (C4) inchangées, mais le réseau de BaTiO₃ est maintenant saturé en oxygène, de sorte que la réaction d'échange d'oxygène (C5) ne peut se produire.

Dans ce cas l'espèce intermédiaire $|<O>_{2-}^{2+ \text{ c}}|_3$ créée par la réaction (C3) ne peut que conduire à de l'oxygène gazeux selon les étapes :



La réaction (C6) détruit les lacunes anionique et cationique créées par (C7) et (C2).

Dans ce mécanisme II, l'oxygène a été globalement transféré de l'interface c à l'interface b par la seule phase gazeuse.

En conclusion : chaque mécanisme peut être résumé par les enchaînements de réactions suivants :

Mécanisme I : B1/diffusion de δ_2 et $\Pi_2/C1$ C2 C3 C4 C5 C6

Mécanisme II : $\frac{A1}{2}$ A2/diffusion de $\Pi_1/B2$ B1/diffusion de $\Pi_2/C1$ C2 C3 C4 C6 C7 $\frac{C8}{2}$

Pour chacun des deux mécanismes, la somme des réactions se succédant sur une chaîne représente la réaction globale : $BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + [CO_2]$.

Ils constituent deux modèles qui ne s'excluent pas mutuellement, car on peut envisager conjointement les deux modes de transfert de l'oxygène représentés par un mécanisme I-II, superposition des deux précédents.

La validité de ces mécanismes est confirmée par des résultats expérimentaux qualitatifs :

- le réseau de titanate de baryum se forme à l'interface b tandis que l'interface c ne bouge pas ; c'est ce que confirment les sources bibliographiques (cf. VI-3-1).

- la réaction de décomposition de l'anion carbonate n'est pas spontanée, mais initiée par un transfert de charge assuré par le défaut du réseau 2 ; ce n'est pas un simple effet catalytique, car ce défaut n'est pas régénéré, ce qui explique, par exemple, le grand décalage de température d'équilibre observé pour cette réaction solide-solide par rapport à la réaction de simple décomposition du carbonate.

- l'oxygène gazeux intervient directement dans le mécanisme II, il est donc susceptible d'avoir une influence sur la cinétique de réaction ; nos expériences l'ont confirmé ; l'étude suivante va le montrer de façon plus quantitative.

VI-4 - CALCUL DE LA VITESSE DE LA REACTION

Hypothèses : Pour chacun des mécanismes, nous allons maintenant calculer les vitesses des différentes étapes en posant des hypothèses désormais classiques en cinétique hétérogène :

- l'adsorption ou la désorption de gaz obéissent aux isothermes de Langmuir et aux lois cinétiques qui y conduisent.

- chaque étape est considérée comme élémentaire : ceci rend possible l'application du principe de Vant Hoff.

- les flux de diffusion de particules sont écrits dans l'approximation de l'état quasi-stationnaire de la loi de Fick.

L'hypothèse de réactions élémentaires semble légitime, car chaque étape consiste en un simple saut de particules d'une position à une autre. Néanmoins, la réaction (B1) pose le problème de l'élémentarité des réactions de changement de phase.

D'autre part, nous adopterons une simplification importante en considérant les défauts des réseaux TiO_2 et BaTiO_3 comme non dissociés ; la prise en compte de défauts plus ou moins dissociés obligerait à écrire des équations d'électroneutralité qui compliqueraient considérablement une résolution mathématique déjà malaisée. Notre hypothèse ne représente pas l'exacte réalité (cf. § 2), mais elle rend le traitement du problème plus simple en ne modifiant pas toutefois l'aspect qualitatif des résultats.

Les vitesses de réaction seront écrites en fonction des concentrations des différentes espèces. La conservation du nombre de sites, pour un élément de structure donné, se traduit par une relation du type :

$$\left| \langle \text{Ba}^{2+} \rangle_{2+}^0 \right|_2^c + \left| \delta_2 \right|_2^c = \text{cte},$$

où $\left| \delta_2 \right|_2^c$ et $\left| \langle \text{Ba}^{2+} \rangle_{2+}^0 \right|_2^c$ représentent les concentrations en lacunes et cations de baryum à l'interface c, dans la phase 2 (BaTiO_3).

Nous définirons les fractions molaires interfaciales par des relations telles que : $\delta_2^c = |\delta_2|_2^c$ /cte.

Le tableau VI-1 indique la correspondance entre les différentes espèces et leurs fractions molaires interfaciales.

interface a	σ_1	$O - \sigma_1$	$ \langle O^{2-} \rangle_{2-}^0 _1^a$	$ \Pi_1 _1^a$				
	$1 - \theta_1$	θ_1	$1 - \Pi_{1a}$	Π_{1a}				
interface b	$ \Pi_2 _2^b$	$ \langle O^{2-} \rangle_{2-}^0 _2^b$	$ \delta_2 _2^b$	$ \langle Ba^{2+} \rangle_{2+}^0 _2^b$	$ \Pi_1 _1^b$	$ \langle O^{2-} \rangle_{2-}^0 _1^b$	σ_2	$O - \sigma_2$
	Π_{2b}	$1 - \Pi_{2b}$	δ_{2b}	$1 - \delta_{2b}$	Π_{1b}	$1 - \Pi_{1b}$	$1 - \theta_2$	θ_2
interface c	$ \Pi_2 _2^c$	$ \langle O^{2-} \rangle_{2-}^0 _2^c$	$ \delta_3 _3^c$	$ \langle Ba^{2+} \rangle_{2+}^0 _3^c$	$ \langle \rangle_{2+}^{2-} _3^c$	$ \langle Ba^{2+} \rangle_{2+2}^0 _3^c$	$ \delta_2 _2^c$	σ_3
	Π_{2c}	$1 - \Pi_{2c}$	δ_{3c}	$1 - \delta_{3c}$ $- \delta'_{3c}$	δ'_{3c}	$1 - \delta_{2c}$	δ_{2c}	$1 - \theta_3$
interface c	$ \langle \rangle_{2+}^{2-} _3^c$	$ \langle \rangle_{2-}^{2+} _3^c$	$ \langle CO_3 \rangle_{2-}^{2-0} _3^c$	σ_3'	$O - \sigma_3'$	$CO_2 - \sigma_3$	$ \langle CO_3 \rangle_{2-}^{2+} _3^c$	
	ϕ_2	ϕ_3	$1 - \phi_1$ $- \phi_2 - \phi_3$	$1 - \theta_3'$	θ_3'	θ_3	ϕ_1	

TABEAU VI-1 - FRACTIONS MOLAIRES INTERFACIALES DES DIFFERENTES ESPECES

Expression des vitesses des étapes élémentaires :

Avec de telles notations, les vitesses des différentes étapes s'expriment de la façon suivante :

- pour les étapes communes aux mécanismes I et II :

$$v_{B1} = k_{B1}' (1-\delta_{2b})^2 (1-\Pi_{2b})^3 (1-\Pi_{1b})^2 - k_{B1}'' (1-\delta_{2b}) (1-\Pi_{2b})^2 (1-\Pi_{1b})^2 \Pi_{2b} \delta_{2b}$$

k_{B1}' et k_{B1}'' sont les constantes de vitesse respectivement de gauche à droite et inversement. De la même manière, nous avons :

$$v_{C1} = k_{C1}' \delta_{2c} (1 - \delta_{3c} - \delta_{3c}') - k_{C1}'' (1 - \delta_{2c}) \delta_{3c}$$

$$v_{C2} = k_{C2}' \delta_{3c} (1 - \Phi_1 - \Phi_2 - \Phi_3) - k_{C2}'' \Phi_1 \delta_{3c}'$$

$$v_{C3} = k_{C3}' \Phi_1 (1 - \theta_3) - k_{C3}'' \theta_3 \cdot \Phi_2$$

$$v_{C4} = k_{C4}' \theta_3 - k_{C4}'' P_{CO_2} (1 - \theta_3)$$

$$v_{C6} = k_{C6}' \Phi_3 \delta_{3c}' - k_{C6}'' (1 - \delta_{3c} - \delta_{3c}') (1 - \Phi_1 - \Phi_2 - \Phi_3)$$

Les flux de diffusion de δ_2 aux interfaces b et c sont :

$$J_2 = - D_2 \left(\frac{d\delta_2}{dx} \right)_b \quad \text{et} \quad J_2 = - D_2 \left(\frac{d\delta_2}{dx} \right)_c$$

D_2 désigne le coefficient de diffusion de δ_2 dans $BaTiO_3$:

- les vitesses des étapes appartenant au seul mécanisme I sont :

$$v_{C5} = k_{C5}' \Phi_2 \Pi_{2c} - k_{C5}'' (1 - \Pi_{2c}) \Phi_3$$

$$J_{2b}' = - D_2' \left(\frac{d\Pi_2}{dx} \right)_b \quad J_{2c}' = - D_2' \left(\frac{d\Pi_2}{dx} \right)_c$$

- pour le mécanisme II :

$$v_{A1}' = k_{A1}' P_{O_2} (1 - \theta_1)^2 - k_{A1}'' \theta_1^2$$

$$v_{A2}' = k_{A2}' \Pi_{1a} \theta_1 - k_{A2}'' (1 - \theta_1) (1 - \Pi_{1a})$$

$$v_{B2}' = k_{B2}' \Pi_{2b} (1 - \Pi_{1b}) - k_{B2}'' \Pi_{1b} (1 - \Pi_{2b})$$

$$\text{et } J_{1a} = - D_1 \left(\frac{d\Pi_1}{dx} \right)_a \quad J_{1b} = - D_1 \left(\frac{d\Pi_1}{dx} \right)_b$$

$$v_{C7} = k_{C7}^I (1 - \theta_3^I) \Phi_2 - k_{C7}^{II} \theta_3^I \Phi_3$$

$$v_{C8} = k_{C8}^I \theta_3^{I2} - k_{C8}^{II} P_{O_2} (1 - \theta_3^I)^2$$

Calcul de la vitesse de réaction dans l'hypothèse du processus limitant

La vitesse de réaction mesurée à partir des expériences d'A.T.G. correspond à la somme algébrique des vitesses des étapes qui impliquent un changement de masse du système, c'est-à-dire que :

$$\text{. pour le mécanisme I : } v_{ATG} = d \left| \frac{\Delta m}{dt} \right| = M_{CO_2} v_{C4}$$

$$\text{. pour le mécanisme II : } v_{ATG} = M_{CO_2} v_{C4} - \frac{1}{2} M_{O_2} (v_{A1} - v_{C8})$$

Si la vitesse de la réaction est mesurée par la vitesse de formation de la nouvelle phase (déduite de l'analyse radiocristallographique), nous avons :

$$v_{RX} = v_{B1} \text{ pour les deux mécanismes.}$$

En suivant la cinétique de disparition de $BaCO_3$, la vitesse de réaction est : $v_{RX} = v_{C6}$ pour les deux mécanismes.

Dans le cas le plus général, la résolution des systèmes différentiels est extrêmement complexe ; elle devient plus facile dans le cadre de l'hypothèse de la non-accumulation des espèces intermédiaires au cours de la réaction : on emploie alors la méthode de résolution de l'état quasi-stationnaire de BODENSTEIN (113). Dans ces conditions, toutes les étapes élémentaires de chacun des deux mécanismes ont la même vitesse :

$$\text{- pour le mécanisme I : } v_{B1} = J_2 = J_2^I = v_{C1} = v_{C2} = v_{C3} = v_{C4} = v_{C5} = v_{C6}$$

$$\begin{aligned} \text{- pour le mécanisme II : } \frac{v_{A1}}{2} = v_{A2} = J_1 = v_{B2} = J_2 = v_{B1} = v_{C1} = v_{C2} = \\ v_{C3} = v_{C4} = v_{C6} = v_{C7} = \frac{v_{C8}}{2} \end{aligned}$$

On constate alors que les vitesses des étapes de transfert de matière sont les mêmes que celles des étapes de changement de phase.

Quand on envisage que la réaction se déroule selon les deux mécanismes simultanément, l'écriture de l'état quasi-stationnaire conduit aux relations suivantes :

$$v_{B1} = v_{J2} = v_{C1} = v_{C2} = v_{C3} = v_{C4} = v_{C6} \quad (\text{tronc commun aux deux mécanismes})$$

$$J_2' = v_{C5} \quad (\text{chaîne I})$$

$$\text{et } J_2 = J_2' + J_1$$

$$\frac{v_{A1}}{2} = v_{A2} = J_1 = v_{B2} = v_{C7} = \frac{v_{C8}}{2} \quad (\text{chaîne II})$$

Ces écritures font nettement apparaître l'existence de deux chaînes parallèles qui représentent les deux possibilités de transfert de l'oxygène d'une interface à l'autre : en phase solide (chaîne I), en phase gazeuse (chaîne II).

Cependant, malgré l'approximation de BODENSTEIN, la non-linéarité de certaines équations rend délicate la résolution des systèmes d'équations et les résultats trop complexes sont difficilement exploitables. Nous sommes donc amenés à introduire des hypothèses supplémentaires simplificatrices :

Nous supposerons que toutes les étapes élémentaires de diffusions et de réactions interfaciales sont tellement rapides qu'elles peuvent être considérées comme à l'équilibre, sauf une toutefois, l'étape limitante qui impose sa vitesse à toutes les autres et permet de calculer la vitesse de réaction. Ce mode de résolution recommandé par BESSON et coll. (55) est utilisé avec succès dans d'autres systèmes (cas purs).

Nous adopterons également l'hypothèse classique des défauts dilués, c'est-à-dire que les concentrations des différents défauts de structure de tous les réseaux sont supposées négligeables devant celle des éléments de structure normaux de ces réseaux.

Pour chacun des mécanismes possibles, nous calculerons la vitesse de la réaction pour les différents processus limitants. Le nombre total de cas à traiter étant relativement grand, nous ne donnerons pas chaque fois le détail du calcul, mais nous indiquerons un exemple typique de résolution et nous signalerons les difficultés qui peuvent se présenter dans les autres cas.

Le cas que nous développerons peut à priori sembler le plus probable pour une réaction solide-solide (cf. § II-2) : il s'agit du processus limitant de diffusion du défaut prédominant du composé ternaire, c'est-à-dire δ_2 , dans la couche de BaTiO_3 ; le calcul sera fait pour le mécanisme II :

Toutes les étapes interfaciales sont donc à l'équilibre, tous les processus de diffusion infiniment rapides, excepté celui de δ_2 dont le flux s'écrit :

$$J_2 = \frac{D_2}{X_2} (\delta_{2b} - \delta_{2c}), X_2 \text{ étant l'épaisseur de la couche.}$$

Les hypothèses d'équilibres aux interfaces a et b et de diffusion rapide de Π_1 permettent d'écrire :

$$\begin{aligned} \Pi_{1b} &= \Pi_{1a} & K_{A1} &= \frac{\theta_1^2}{(1 - \theta_1)^2} \frac{1}{P_{O_2}} & K_{A2} &= \frac{1 - \theta_1}{\theta_1 \Pi_{1a}} \\ K_{B1} &= \delta_{2b} \cdot \Pi_{2b} & K_{B2} &= \frac{\Pi_{1b}}{\Pi_{2b}} \end{aligned}$$

Le problème se résout aisément et donne : $\delta_{2b} = K_{B2} \cdot K_{B1} \cdot K_{A2} \sqrt{K_{A1}} \sqrt{P_{O_2}}$

Un second système d'équations s'obtient en écrivant l'équilibre à l'interface c :

$$\begin{aligned} K_{C1} &= \frac{\delta_{3c}}{\delta_{2c}} & K_{C2} &= \Phi_1 \frac{\delta_{3c}}{\delta_{3c}} & K_{C3} &= \frac{\Phi_2 \theta_3}{\Phi_1 (1 - \theta_3)} & K_{C4} &= \frac{1 - \theta_3}{\theta_3} \cdot P_{CO_2} \\ K_{C6} &= \frac{1}{\delta_{3c} \Phi_3} & K_{C7} &= \frac{\Phi_3 \theta_3}{\Phi_2 (1 - \theta_3)} & K_{C8} &= \frac{P_{O_2} (1 - \theta_3)^2}{\theta_3^2} \end{aligned}$$

$$\text{et finalement : } \delta_{2c} = \frac{P_{CO_2} \sqrt{P_{O_2}}}{K_{C1} K_{C2} K_{C3} K_{C4} K_{C6} K_{C7} \sqrt{K_{C8}}}$$

La pression d'équilibre du système $P_{CO_2}^0$, à la température considérée est donnée par : $P_{CO_2}^0 = \sqrt{K_{A1}} K_{A2} K_{B1} K_{B2} K_{C1} K_{C2} K_{C3} K_{C4} K_{C6} K_{C7} \sqrt{K_{C8}}$

En reportant les valeurs de δ_{2b} , δ_{2c} et $P_{CO_2}^0$ dans l'expression du flux, nous obtenons :

$$J_2 = \frac{D_2}{X_2} K_{B2} K_{B1} K_{A2} \sqrt{K_{A1}} \sqrt{P_{O_2}} (1 - P_{CO_2} / P_{CO_2}^0)$$

La vitesse est donc directement proportionnelle à $\sqrt{P_{O_2}}$ et décroît linéairement avec P_{CO_2} .

Dans les tableaux VI-2 et VI-3, nous avons rassemblé les expressions des vitesses de réaction calculées en supposant que chaque étape devient tour à tour limitante. Le tableau VI-2 est relatif au mécanisme I, le tableau VI-3 au mécanisme II. Le calcul se fait de la même manière que pour le cas particulier traité plus haut, il convient toutefois de signaler les deux difficultés suivantes :

- le mécanisme I suppose que le cristal de titanate de baryum n'est pas en équilibre avec l'atmosphère gazeuse, cela se traduit dans le calcul par une indétermination sur la valeur de la concentration en défaut Π_2 . Ce problème disparaît d'ailleurs dans le mécanisme II où l'équilibre avec l'oxygène gazeux est réalisé.

- plusieurs défauts de structure coexistent à la surface du carbonate de baryum, ce sont :

$$|< \begin{smallmatrix} 2- \\ 2+ \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} c \\ 3 \end{smallmatrix} |, |< \begin{smallmatrix} 2+ \\ 2- \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} c \\ 3 \end{smallmatrix} |, |<O> \begin{smallmatrix} 2+ \\ 2- \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} c \\ 3 \end{smallmatrix} |, |<CO_3> \begin{smallmatrix} 2+ \\ 2- \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} c \\ 3 \end{smallmatrix} | \text{ et } |\delta_3|_3^c$$

Tous, sauf δ_3 , possèdent une charge effective non nulle, leurs concentrations sont donc reliées par une équation d'électroneutralité :

$$|< \begin{smallmatrix} 2- \\ 2+ \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} c \\ 3 \end{smallmatrix} | = |< \begin{smallmatrix} 2+ \\ 2- \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} c \\ 3 \end{smallmatrix} | + |<O> \begin{smallmatrix} 2+ \\ 2- \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} c \\ 3 \end{smallmatrix} | + |<CO_3> \begin{smallmatrix} 2+ \\ 2- \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} c \\ 3 \end{smallmatrix} |$$

Pour une résolution simple du problème global, nous utiliserons l'approximation de BROUWER (114) qui, dans le cas présent suppose que, parmi les défauts de structure de charge effective positive, un seul est prépondérant devant les autres. Cette approximation remplace la résolution du problème général par celle de trois cas limites plus simples.

Dans le tableau VI-4, nous avons rassemblé les expressions des vitesses de réaction calculées pour les mécanismes I et II couplés :

- quand l'étape limitante appartient au tronc commun des deux mécanismes (B1, C1, C2, C3, C4, C6, diffusion de δ_2), l'expression de la vitesse de la réaction est identique à celle trouvée pour le mécanisme II seul (ou le mécanisme I en remplaçant Π_2 par sa valeur).

- pour des étapes n'appartenant pas au tronc commun (diffusion de Π_2 et C5 d'une part, A1, A2, B2, C7 et C8 d'autre part), il convient de considérer dans chacune de ces deux chaînes une étape limitante et d'écrire que la vitesse de la réaction est égale à la somme des vitesses selon chaque chaîne.

Etant donné le grand nombre de combinaisons possibles, nous nous sommes contentés de traiter quelques cas résumés dans le tableau VI-4.

TABLEAU VI-2 VITESSES DE REACTION DANS L'HYPOTHESE DU PROCESSUS LIMITANT
(Mécanisme I sans circuit d'oxygène gazeux)

Etape limitante	Vitesse	$v(P_{CO_2})$	$\frac{v(P_{N_2})}{v(P_I)}$
B1 formation d'une unité de $BaTiO_3$	$v = k'_{B1} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2}^o}\right)$	$\downarrow L$	—
Diffusion de δ_2	$J = \frac{D_2}{X_2} \frac{K_{B1}}{\Pi_{2b}} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2}^o}\right)$	$\downarrow L$	—
Diffusion de Π_2	$J = \frac{D_2}{X_2} (\Pi_{2b} - \Pi_{2c})$	indéterminé	—
C1 échange de baryum entre les réseaux 2 et 3	$v = \frac{k_{C1} K_{B1}}{\Pi_{2b}} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2}^o}\right)$	$\downarrow L$	—
C2 transfert de charge sur $<CO_3>_{2-}$	$v = \frac{k_{C2} K_{B1} K_{C1}}{\Pi_{2b}} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2}^o}\right)$	$\downarrow L$	—
C3 décomposition de $<CO_3>_{2+}$	3 expressions de la forme : $v = \frac{K}{(P_{CO_2} + K_{C4})} \frac{1}{\Pi_{2b}} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2}^o}\right)$	$\downarrow Ho$	$\downarrow Ho$
C4 désorption de CO_2	$v = \frac{k_{C4} K_{B1} K_{C1} K_{C2} K_{C3} K_{C5} K_{C6}}{1 + K_{B1} \dots K_{C3} K_{C5} K_{C6}} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2}^o}\right)$	$\downarrow L$	$\downarrow Ho$
C5 échange d'oxygène entre les réseaux 2 et 3	3 expressions de forme différente	$\downarrow Hy$	—
C6 disparition d'une unité de $BaCO_3$	$v = k'_{C6} K_{B1} \dots K_{C4} \left(\frac{1}{P_{CO_2}} - \frac{1}{P_{CO_2}^o}\right)$	$\downarrow Hy$	—

Symboles utilisés

\uparrow fonction croissante

L : variation linéaire

\downarrow fonction décroissante

P : variation selon une fonction puissance

— fonction constante

Hy: fonction hyperbolique

\nearrow fonction à maximum

Ho : fonction homographique

TABEAU VI-3 - Vitesses de réaction dans l'hypothèse du processus limitant
(Mécanisme II avec circuit d'oxygène gazeux)

<i>Etape limitante</i>	<i>Vitesse</i>	$v(P_{CO_2})$	$v(P_{O_2})$	$v(P_{N_2})$
A ₁ adsorption d'oxygène	$v = \frac{k'_{A1} (K_{A2} K_{B1} \dots K_{C7} \sqrt{K_{C8}})^2}{(\sqrt{P_{O_2}} P_{CO_2} + K_{A2} \dots \sqrt{K_{C8}})^2} P_{O_2} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2}^0}\right)$	↓ Ho	↑ Ho	↓ Ho
A ₂ consommation de Π_1	$v = \frac{k'_{A2} \sqrt{K_{A1}} K_{B1} K_{B2} \dots \sqrt{K_{C8}}}{1 + \sqrt{K_{B1}} P_{O_2}} \left(\frac{1}{P_{CO_2}} - \frac{1}{P_{CO_2}^0}\right)$	↓ Hy	↓ Ho	↓ Ho
diffusion de Π_1	$J_1 = \frac{K_{B1} K_{B2} \dots \sqrt{K_{C8}} D_1}{\sqrt{P_{O_2}} x_1} \left(\frac{1}{P_{CO_2}} - \frac{1}{P_{CO_2}^0}\right)$	↓ Hy	↓ Hy	—
B ₂ échange d'oxygène entre réseaux 1 et 2	$v = \frac{k'_{B2} K_{B1} K_{C1} \dots \sqrt{K_{C8}}}{\sqrt{P_{O_2}}} \left(\frac{1}{P_{CO_2}} - \frac{1}{P_{CO_2}^0}\right)$	↓ Hy	↓ Hy	—
B ₁ formation d'une unité de construction BaTiO ₃	$v = k'_{B1} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2}^0}\right)$	↓ L	—	—
C ₁ échange de baryum entre réseaux 2 et 3	$v = k'_{C1} \sqrt{K_{A1}} \dots K_{B2} \sqrt{P_{O_2}} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2}^0}\right)$	↓ L	↑ P	—
C ₂ transfert de charge sur $<CO_3^{2-}>_{2-}^0$	$v = k'_{C2} \sqrt{K_{A1}} \dots K_{C1} \sqrt{P_{O_2}} (P_{CO_2}^0 - P_{CO_2})$	↓ L	↑ P	—
C ₃ décomposition de $<CO_3>_{2-}^{2+}$	3 expressions possibles de la forme : $v = \frac{K P_{O_2}^{1/n}}{P_{CO_2} + K_{C4}} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2}^0}\right) \quad n = 2 \text{ ou } 4$	↓ Ho	↑ P	↓ Ho
C ₄ dégagement de CO ₂	$v = \frac{k'_{C4} \sqrt{K_{A1}} \dots K_{C3} K_{C6} \sqrt{K_{C8}}}{1 + \sqrt{K_{A1}} \dots K_{C3} K_{C6} \dots \sqrt{K_{C8}}} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2}^0}\right)$	↓ L	—	↓ Ho
C ₆ disparition d'une unité de BaCO ₃	$v = k'_{C6} \sqrt{K_{A1}} \dots K_{C4} K_{C7} \sqrt{K_{C8}} \left(\frac{1}{P_{CO_2}} - \frac{1}{P_{CO_2}^0}\right)$	↓ Hy	—	—
C ₇ création de O-σ ₃	3 expressions de la forme : $v = \frac{K_1 P_{O_2}^{1/n}}{\sqrt{P_{O_2}} + \sqrt{K_{C8}}} \left(\frac{1}{P_{CO_2}} - \frac{1}{P_{CO_2}^0}\right)$	↓ Hy	↗ ou ↑	↓ Ho
C ₈ désorption de l'oxygène	$v = \frac{k'_{C8} (\sqrt{K_{A1}} \dots K_{C7})^2 P_{O_2}}{[P_{CO_2} + (\sqrt{K_{A1}} \dots K_{C7}) \sqrt{P_{O_2}}]^2} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2}^0}\right)$	↓ Ho	↑ Ho	↓ Ho
diffusion de δ ₂	$J_2 = \frac{D_2}{x_2} \sqrt{K_{A1}} - K_{A2} K_{B1} K_{B2} \sqrt{P_{O_2}} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2}^0}\right)$	↓ L	↑ P	—

TABLEAU VI-4 - Vitesses de réaction dans l'hypothèse du processus limitant
(Mécanismes I et II couplés)

Etape limitante		Vitesse	$v(P_{CO_2})$	$v(P_{O_2})$	$v(P_{N_2})$
TRONC COMMUN	B1	mêmes expressions que pour le mécanisme II seul (tableau VI-3)	↓ L	—	—
	C1		↓ L	↑ P	—
	C2		↓ L	↑ P	—
	C3		↓ Ho	↑ P	↓ Ho
	C4		↓ L	—	↓ Ho
	C6		↓ Hy	—	—
	diffusion de δ_2		↓ L	↑ P	—
	Etape limitante dans sa chaîne	Vitesse de la chaîne			
CHAÎNE II	A1	Mêmes expressions	↓ Hy	↑ Ho	Ho
	A2	que	↓ Hy	↓ Ho	Ho
	B2	pour le	↓ Hy	↓ Hy	—
	C7	mécanisme II	↓ Hy	↗ ou ↗	Ho
	C8	seul	↓ Ho	↑ Ho	Ho
	diffusion de Π_1		↓ Hy	↓ Hy	—
	diffusion de Π_2		↓ L	↓ Hy	—
CHAÎNE I	C5	3 expressions différentes selon l'approximation	↓ Hy	↓ ou —	—
Etapas limitantes		Vitesse de la réaction			
C5 et B2 ou C5 et A2		3 expressions	↓ Hy	↓	—
C5 et A1 ou C5 et C7 ou C5 et C8		expression complexe (variation en fonction de P_{O_2} complexe)	↓	?	↓

VI-5 - LOIS VITESSE-PRESSION PARTIELLE

Dans chacun des tableaux 2, 3 et 4, nous avons indiqué les caractéristiques des lois vitesse-pression partielle d'oxygène et vitesse-pression partielle de dioxyde de carbone.

Les lois vitesses-pression partielle de CO_2 sont, soit linéaires, soit homographiques, soit hyperboliques, mais toujours décroissantes.

Les types de variations de la vitesse en fonction de P_{O_2} sont plus variés; on observe soit une croissance ou une décroissance monotones, soit la présence d'un maximum. Dans certains cas, notamment ceux des processus limitants couplés présentés dans le tableau VI-4, l'expression trop complexe de la vitesse permet difficilement de connaître la loi de variation $v(P_{\text{O}_2})$.

Dans la formulation des mécanismes et les calculs de vitesses de réaction, nous n'avons fait intervenir que deux gaz, le dioxyde de carbone et l'oxygène. Le premier est le gaz de la réaction, le second, gaz étranger à la réaction globale, participe cependant à certaines étapes du mécanisme II et du mécanisme I-II.

Il est également intéressant d'étudier l'action d'un autre gaz étranger Γ (l'azote dans nos expériences). Les effets d'un gaz étranger sur une cinétique de réaction peuvent être complexes, comme l'a constaté BARDEL dans le cas de la décomposition du carbonate et de l'oxalate d'argent (99). Cependant, le plus fréquemment, la présence d'un gaz étranger diminue ou laisse inchangée la vitesse d'une réaction. C'est ce comportement inhibiteur que nous avons rencontré dans nos expériences; on peut l'attribuer à plusieurs phénomènes, parmi lesquels un processus de sorption des gaz étrangers à l'interface réactionnel.

THOMAS (100) en a donné une formulation théorique et a calculé l'influence de la pression partielle d'un gaz étranger sur la vitesse de décomposition de certains solides. Nous pouvons reprendre ici son raisonnement en l'appliquant aux phénomènes qui se déroulent à l'interface $\text{BaTiO}_3/\text{BaCO}_3$, lieu de dégagement du dioxyde de carbone. Il faut donc supposer qu'il y a adsorption concurrentielle entre le dioxyde de carbone et le gaz étranger Γ sur des sites d'adsorption communs.

Aux différentes étapes des deux mécanismes, se superpose alors l'équilibre de sorption de Γ : $\Gamma + \sigma_3 \xrightarrow{\quad} \Gamma - \sigma_3$.

Le mode de résolution du nouveau système est analogue à celui décrit précédemment. Selon le processus limitant, la vitesse de réaction est, soit fonction

homographique décroissante de la pression partielle du gaz Γ , soit indépendante de celle-ci. A chaque ligne des tableaux 2, 3 et 4 est indiqué lequel de ces comportements est constaté.

Si nous incluons dans le mécanisme I (sans circuit d'oxygène gazeux) une étape équilibrée de sorption du gaz Γ à l'interface c, il nous faut également, par souci de cohérence, envisager la possibilité pour l'oxygène de s'adsorber à cet interface, même s'il ne participe pas à d'autres étapes ; dans ce cas, il se comporte comme un gaz étranger Γ' .

VI-6 - COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DES PREVISIONS THEORIQUES

Nous rappelons ici l'essentiel des résultats expérimentaux présentés au chapitre précédent.

L'étude de la réaction : $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2$, à la température de 720°C montre que :

- la vitesse est une fonction décroissante de la pression partielle de dioxyde de carbone P_{CO_2} d'allure plutôt hyperbolique.
- la vitesse présente un minimum en fonction de la pression partielle d'oxygène P_{O_2} .
- la vitesse décroît quand la pression partielle d'azote P_{N_2} augmente.
- les lois cinétiques $\lambda(t)$ semblent découler d'un processus limitant de diffusion.

Première interprétation :

En analysant les résultats rassemblés dans les tableaux 2, 3 et 4, nous allons essayer de trouver le processus limitant qui rende le mieux compte de la forme des lois expérimentales vitesse-pression :

- il existe de nombreuses possibilités d'interprétation pour les lois de variation $v(P_{\text{N}_2})$ et $v(P_{\text{CO}_2})$.

- par contre, il semble difficile d'interpréter simplement la courbe $v(P_{O_2})$ à minimum ; ni le mécanisme I, ni le mécanisme II n'y parviennent ; peut-être, dans certaines conditions, le couplage de deux étapes limitantes spécifiques à ces mécanismes donne-t-il la loi de variation attendue ; mais, dans l'ignorance des valeurs respectives des constantes de vitesse et d'équilibre, nous ne pouvons l'affirmer à coup sûr.

Compte tenu de l'allure des courbes $\lambda(t)$ et des résultats classiques pour les réactions solide-solide (cf. § II-2), il était légitime d'attendre que le processus limitant fût la diffusion à l'état solide du défaut prédominant de la couche en construction, c'est-à-dire δ_2 . Or, si tel était le cas - le calcul a été fait au paragraphe 4 - il faudrait s'attendre à une vitesse fonction linéaire décroissante de P_{CO_2} , fonction croissante de P_{O_2} et constante en fonction de P_{N_2} .

Cela ne correspond pas du tout à la réalité expérimentale ; à ce stade de l'interprétation, il nous faut donc constater la faillite d'un raisonnement fondé sur l'écriture classique du mécanisme.

Seconde interprétation :

La clé de l'interprétation des lois vitesse-pression est sans doute dans la différence entre les courbes expérimentales $v(P_{N_2})$ et $v(P_{O_2})$; l'azote a l'effet inhibiteur classique que nous avons pu interpréter, l'oxygène a également aux faibles pressions un effet inhibiteur comparable, mais aux plus fortes pressions se superpose un effet catalytique d'origine "chimique", c'est-à-dire attribuable selon nous à sa participation à la réaction proprement dite.

Sur la figure VI-5 nous avons reporté la différence entre les courbes $v(P_{O_2})$ et $v(P_{N_2})$ en fonction de la pression ; même si cette courbe n'est peut-être pas rigoureusement significative, elle représente le seul effet chimique imputable à l'oxygène : cet effet est donc à peu près une fonction croissante de la pression partielle.

Nous pensons finalement qu'il s'exerce sur la réaction chimique un effet inhibiteur des gaz, que nous n'avons pu mettre en équation ; le phénomène de ralentissement est sans doute attribuable à un processus physique, comme une diffusion lente des gaz, un blocage de sites, ... Ces effets augmenteraient rapidement avec la pression partielle pour atteindre un pseudo-palier. Pour des pressions plus fortes, l'influence "normale" des pressions partielles sur la réaction deviendrait de nouveau sensible ; dans ces conditions, les schémas théoriques des mécanismes

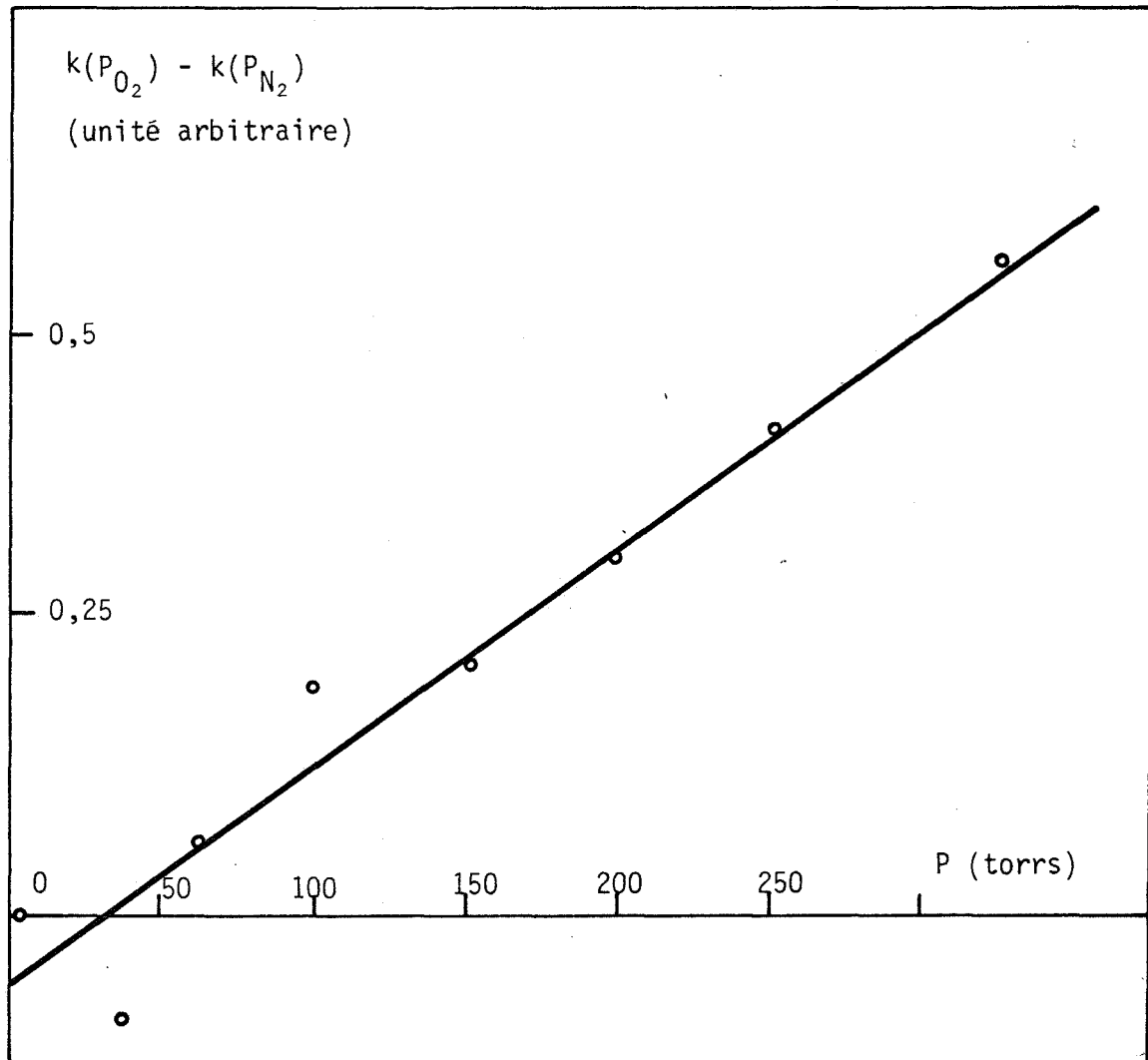


FIGURE VI-5 - Effet "chimique" de l'oxygène sur la réaction.

I et II deviennent à nouveau valables.

Le processus limitant de la réaction doit donc être pris parmi ceux qui conduisent à des lois $v(P_{O_2})$ constamment croissantes ; il doit d'autre part être un processus diffusionnel. Or, seul le processus de diffusion de lacunes de baryum dans le titanate remplit ces conditions, dans le cadre du mécanisme II ou du couplage des mécanismes I et II.

Il ne rend pas exactement compte de la forme des courbes $v(P_{CO_2})$, linéaires d'après la théorie, hyperboliques d'après l'expérience. Mais, il est sans doute possible d'expliquer cette discordance par l'effet physique inhibiteur qui accentue le phénomène de ralentissement aux faibles pressions. Le même type d'interprétation est également valable pour les courbes $v(P_{N_2})$.

Le mécanisme exposé dans ce chapitre est fondé sur la structure réelle des composés solides en présence ; il est capable de prévoir à quel interface se construit le réseau de titanate. Les processus interfaciaux sont clairement précisés, notamment ceux qui conduisent à la création d'une unité de construction de $BaTiO_3$ ou à la libération de dioxyde de carbone gazeux. Ce mécanisme permet également de comprendre comment l'oxygène peut être transféré d'une interface vers l'autre, selon un processus de diffusion à l'état solide ou selon un circuit d'oxygène gazeux. Sous réserve de prendre en compte un phénomène physique inhibiteur encore mal connu, les lois expérimentales $\lambda(t)$ et $v(P_{O_2}, P_{CO_2}, P_{N_2})$ peuvent s'expliquer par un processus limitant de diffusion des lacunes de baryum dans le métatitanate de baryum.

Cette étude montre l'intérêt que présente dans la détermination du mécanisme d'une réaction solide-solide, la connaissance de la nature des défauts de structure des solides en présence et de l'interaction du système avec la phase gazeuse.

CONCLUSION

Dans cette étude, nous avons voulu aborder de façon systématique le problème de l'influence de l'atmosphère gazeuse sur la vitesse d'une réaction solide-solide ; nous disposions de fort peu de travaux sur ce sujet bien précis, mais l'expérience de nos prédécesseurs dans le domaine des réactions solide-gaz nous a incité à étudier plus particulièrement le rôle de trois gaz :

- le dioxyde de carbone, en tant que gaz de la réaction
- l'oxygène, à cause de son interaction avec les défauts de structure des solides mis en jeu.
- l'azote, gaz réputé inerte à l'égard du système.

Le dioxyde de carbone a un effet inhibiteur sur la vitesse de formation du métatitanate de baryum. L'azote a un effet comparable. Par contre, à pression partielle de dioxyde de carbone constante, l'oxygène ralentit la réaction pour les faibles valeurs de sa pression partielle, mais l'accélère pour des valeurs plus fortes.

Ces effets ont été clairement mis en évidence dans l'étude cinétique de la réaction dans des conditions isothermes. Nous avons montré qu'ils étaient confirmés par les résultats de l'étude statique du système.

Les influences, parfois surprenantes, de ces trois gaz nous ont permis de formuler un modèle de mécanisme pour la réaction.

Ce modèle, fondé sur le comportement quasi-chimique des éléments de structure fait appel aux processus de diffusion des défauts prédominants des différents réseaux. Il prévoit que le transport de matière permettant l'édification du réseau de métatitanate de baryum est assuré :

- par la diffusion à l'état solide de lacunes de baryum dans le titanate
- par la diffusion d'oxygène à l'état gazeux (ou peut-être à l'état solide sous forme de lacunes).

L'exposé du mécanisme nous a également permis de préciser les différentes étapes interfaciales, peu connues dans ce type de réaction.

Les principaux aspects de l'influence des gaz sur la vitesse sont interprétés dans le cadre d'un processus limitant de diffusion des lacunes de baryum dans le titanate.

Un modèle de diffusion dans un réseau imparfait a pu rendre compte de la forme des courbes d'évolution isotherme du système, forme non compatible à priori avec les modèles classiques de diffusion.

Ainsi, comme pour d'autres systèmes hétérogènes, la connaissance de l'interaction des systèmes solide-solide avec l'atmosphère gazeuse constitue une étape indispensable dans la recherche de leur mécanisme.

Cependant, l'influence de l'atmosphère gazeuse sur ces réactions reste relativement limitée. C'est pourquoi, les pressions partielles de gaz ne constituent pas souvent un paramètre intéressant pour les fabrications industrielles à base de réactions solide-solide. Les facteurs d'étude les plus courants sont alors caractéristiques de la configuration ou de la morphologie du milieu réactionnel ; ils sont fixés par des opérations physiques telles que le broyage, le tamisage, le malaxage et le pastillage.

La prévision de l'influence de ces différents facteurs sur le rendement d'une réaction relève fréquemment de l'empirisme.

Nous les avons pris en compte au cours d'une étude expérimentale dont les principaux résultats sont :

- la vitesse de la réaction entre du carbonate de baryum et du dioxyde de titane pulvérulents n'est pas fonction de la taille des grains du carbonate ; on retrouve, dans certains domaines de composition du mélange réactionnel, la même indépendance de la vitesse à l'égard de la granulométrie du dioxyde de titane ; dans d'autres, par contre, la finesse des grains de ce composé est un facteur accélérateur.

- la durée du malaxage des échantillons apparaît comme un facteur très favorable à l'obtention de bons rendements ; par contre, le pastillage n'est un facteur accélérateur que lorsqu'il concerne des échantillons primitivement peu compacts.

- les effets de la composition du mélange sur le taux de conversion de l'un ou l'autre de ses constituants ont également été mis en évidence.

Nous avons essayé de comprendre l'action de ces paramètres à l'aide de modèles théoriques simples de contacts intergranulaires, permettant de calculer la grandeur de l'interface réactionnel en fonction des caractéristiques du mélange pulvérulent.

Le modèle qui nous semble le mieux adapté à la réalité est fondé sur l'hypothèse d'un mélange de gros grains de dioxyde de titane et de petits grains de carbonate de baryum en interaction électrostatique.

Il rend presque parfaitement compte de l'influence qualitative de facteurs aussi différents que la granulométrie de chaque constituant, les conditions de préparation des échantillons et leur composition. Il permet également d'affiner la notion de degré d'avancement dans un milieu macroscopiquement hétérogène.

Dès le début de ce travail, nous avons préconisé la classification des paramètres d'action d'un système solide-solide en deux groupes :

- le premier comprend les facteurs physico-chimiques dont l'influence sur la vitesse permet de déterminer le mécanisme intime de la réaction.

- le second est constitué des paramètres morphologiques ou de configuration ; leur étude conduit à la connaissance du comportement d'une assemblée de grains en interaction macroscopique.

Cette double approche d'un système solide s'est, à notre avis, révélée fructueuse pour l'étude de la synthèse du métatitanate de baryum, puisqu'elle nous a permis à la fois d'en préciser les principaux aspects fondamentaux et de rassembler quelques éléments permettant une étude plus appliquée des réactions solide-solide.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R.P. RASTOGI, P. RAGHUNATH : J. Sci. Ind. Res., (1970), 29, 177.
- (2) K.F. ZIMENS : Ark. Kem. Mineral. Geol. (A), (1945), 20, n° 18.
- (3) C. WAGNER : Z. physik. Chem., (1936), Abt B 34, 309.
- (4) E. KOCH, C. WAGNER : Z. physik. Chem., (1936), Abt B34, 317.
- (5) A. JOURDAIN : La technologie des produits céramiques réfractaires, Gauthier-Villars, Paris, (1966).
- (6) C.A. JOUENNE : Traité de céramiques et matériaux minéraux, Septima, Paris, (1975).
- (7) G. SPIESS : Ber. Deut. Keram. Ges., (1961), 38, 495.
- (8) T. YAMAGUCHI, S.H. CHO, H. NAGAI, H. KUNO : React. Solids [Proc. Int. Symp.] 8th, (1976), (pub 1977), 701.
- (9) T. OKAMURA, J. SHIMOIZAKA : Sci. Repts Research. Inst. Tokoku Univ., (1950), A2, 673.
- (10) P. TURLIER, L. EYRAUD, C. EYRAUD, M. PRETTRE : C.R. Acad. Sci., (1959), 248, 2572.
- (11) W. FREUNDLICH : C.R. Acad. Sci., (1953), 236, 1895.
- (12) E. CREPAZ, V. GOTTARDI : Atti dell' Istituto Veneto di Scienze, (1955), 113, 69.
- (13) T. BAK, J. ZIOLKOVSKI : Bull. Acad. Pol. Sci., (1972), 20, 821.
- (14) T. MACHEJ, J. ZIOLKOVSKI: Bull. Acad. Pol. Sci., (1976), 24, 577.
- (15) I.N. BELYAER : J. Appl. Chem. USSR, (1953), 26, 599.
- (16) W. JANDER, E. HOFFMANN : Z. anorg. allg. Chem., (1934), 218, 211.
- (17) L.K. TEMPLETON, J.A. PASK : J. Amer. Ceram. Soc., (1959), 42, 212.
- (18) Y. SUYAMA, A. KATO : Ceramurgia international, (1975), 1, 123.
- (19) H. SCHMALZRIED: Ber. Dtsch. Keram. Ges., (1965), 42, 11.
- (20) G. SCHNITT, P. KLEINERT : Z. anorg. allg. chem., (1973), 398, 41.
- (21) H. SCHMALZRIED : Z. Phys. Chem., (1962), 33, 111.
- (22) H. KRISCHNER, K. TORKAR, R. HOFFMANN, D. DONNERT : Montash. Chem., (1968), 99, 1080.
- (23) J. MACAK, B. KOUTSKY : Collect. Czech. Chem. Commun, (1976), 41, 687.

- (24) J. HABER, J. ZIOLKOWSKI : Bull. Acad. Pol. Sci., (1971), 19, 481.
- (25) G. FLOR, V. MASSAROTTI, A. RICCARDI : Z. Naturforsch., (1972), 27, 1020.
- (26) P. REIJNEN : Sci. of. Ceram., (1967), 3, 245.
- (27) A.F. BESSONOV, V.N. SHALAGINOV, G.A. TAKSIS : Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Neorg Mater., (1966), 2, 2003.
- (28) A.F. BESSONOV, V.M. UTS'YANTSEV : Zavodskaya Laboratoriya, (1965), 31, 620
- (29) A. SOUCHON, Thèse, Grenoble, 1977.
- (30) D.L. FRESH, J.S. DOOLING : J. Phys. Chem., (1966), 70, 3198.
- (31) Z.G. SZABO, I. BATTI, F. SOLYMOSI : 4th Symp. of react. of solids, (1961), 409.
- (32) W. GUNSSER, U. WOLFMEIER : Intern. Symp. React. Solids 8th, Plenum, N.Y., (1977)
- (33) G. BORCHARDT, H. SCHMALZRIED: Ber. Deut. Keram. Ges., (1972), 49, 395.
- (34) M.E. POZIN, A.M. GINSTLING, V.V. PECHROVSKI : J. appl. Chem., USSR, (1954), 27, 261.
- (35) L. NAVIAS : J. Amer. Ceram. Soc., (1961), 44, 434.
- (36) F.S. PETTIT, E.H. RANDKLEV, J.E. FELTEN : J. Amer. Ceram. Soc., (1966), 49, 199.
- (37) C. KOOY : 5th Symp. Reactivity of solids, (1965), 21.
- (38) R.E. CARTER : J. Amer. Ceram. Soc., (1961), 44, 116.
- (39) H. SCHMALZRIED : Reactiv. Solids, Proc. Int., Symp. 6th, 1968, (Pub 1969), 551.
- (40) K. HAUFFE : Reaktionen an und in festen stoffen, 2è édition, Springer, Berlin (1966).
- (41) W. ROGALLA, H. SCHMALZRIED : Naturwiss (1963), 50, 593.
- (42) J. RUZEK : J. Brit. Ceram. Soc., (1972), 71, 187.
- (43) W. JANDER : Z. anorg. allg. Chem., (1927), 163, 1.
- (44) A.M. GINSTLING, B.I. BROUNHSTEIN : J. Appl. Chem., USSR, (1950), 23, 1327.
- (45) G. VALENSI : C.R. Acad. Sci., (1936), 202, 309.
- (46) R.E. CARTER : J. Phys. Chem., (1961), 34, 2010.
- (47) B. SERIN, R.T. ELLICKSON : J. Am. Chem. Phys., (1941), 9, 742.
- (48) Y. ADDA et J. PHILIBERT : La diffusion dans les solides. T1, P.U.F. (1966).
- (49) W. JANDER : Z. anorg. allg. chem., (1927), 166, 31.
- (50) C. KRÖGER, G. ZIEGLER : Glastechn. Ber., (1954), 27, 199.

- (51) P. BARRET : Cinétique hétérogène, Gauthier-Villars, (1973), p. 349.
- (52) C. ZENER : J. appl. Phys., (1951), 22, 372.
- (53) U.R. EVANS : Précis de corrosion, Dunod, Paris, (1952), p. 238.
- (54) S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER et H. EYRING : The theory of rate processes, Mc Graw Hill, (1941).
- (55) J. BESSON, M. AZZOPARDI, M. CAILLET, P. SARRAZIN, M. SOUSTELLE : J. Chim. Phys. (1972), 69, 375.
- (56) G. TAMMANN : Z. anorg. Chem., (1925), 149, 21.
- (57) J.A. HEDVALL : Solid State Chemistry, Elsevier, Amsterdam, (1966).
- (58) J.A. GREENWOOD, J.B.B. WILLIAMSON : Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A., (1966), 295, 300.
- (59) G. SCHNITT, P. KLEINERT : Z. anorg. allg. Chem., (1973), 398, 41.
- (60) R. LINDNER, A. AKERSTROM : Z. physik. Chem (N.F.), (1956), 6, 162.
- (61) P. REIJNEN : Sci. of Ceram., (1967), 3, 245.
- (62) B. BENGSTON, R. JAGITSCH : Ark. Kem. Mineralg. Geol., (1948), Ser A24, 1.
- (63) D.L. BRANSON : J. Am. Ceram. Soc., (1965), 48, 591.
- (64) V.M. ZHUKOVSKII, A.N. PETROV, Zh. Prikl. Khim., (1973), 46, 2159.
- (65) H. SCHMALZRIED : Progr. Solid. Statlhem, (1965), 2, 265.
- (66) H. SCHMALZRIED, C. WAGNER : Z. Phys. Chem. (N.F), (1962), 31, 198.
- (67) V.V. PRIEDSKII, V.V. KLIMOV : Zh. Fiz. Khim., (1976), 50, 2906.
- (68) D.M. SMYTH : J. Sol. State. Chem., (1976), 16, 73.
- (69) L.C. WALTERS, R.E. GRACE : J. Phys. Chem. Solids, (1967), 28, 239.
- (70) D.B. SCHWARZ, G.J. GONGER, H.U. ANDERSON : Proc. Int. Conf. Strontium containing Compd, (1973), Pt2, 161.
- (71) I.F. KONONYUK, V.V. VASCHCHUK, V.F. PATSEI, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater, (1975), 11, 278.
- (72) G.V. BOIS, E.I. GINDIN, N.A. MIKHAILOVA, E.I. PRODOVTSOVA, V.G. PROKHAVILOV : Zh. Prikl. K him., (1975), 48, 19.
- (73) W.E. GARNER : Chemistry of the solid state, Butterworths Scientific. Publications, London (1955).
- (74) W. TRZEBIATOWSKY, J. WOJCIECHOWSKIA, J. DAMM : Roczn. Chem., (1952), 26, 12.
- (75) P. KOFSTAD : Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides, New-York, (1972).

- (76) O. SABURI : J. Amer. Ceram. Soc., (1961), 44, 54.
- (77) W.L. GEORGE, R.E. GRACE : J. Phys. Chem. Solids, (1969), 30, 881.
- (78) M. SOUSTELLE : C.R. Acad. Sci., (1970), 270, 2032.
- (79) R. LALAUZE : Thèse, Grenoble (1973).
- (80) S. MIYAGI : J. Japan. Ceram. Soc., (1951), 59, 132.
- (81) H. SASAKI : J. Am. Ceram. Soc., (1964), 47, 512.
- (82) K.J. GALLAGHER : React. of Solids Am. Elsevier NY (1965), 182.
- (83) W. KOMATSU : Intern. Symp. Reactivity Solids 5th, Munich, (1964), Pub (1963), 182.
- (84) d'après R. FOWLER et E.A. GUGGENHEIM : Statistical Thermodynamics, Cambridge University Press (1949).
- (85) G.H. JONKER : Ber. Dtsch. Ker. Ges., (1967), 44, 265.
- (86) P. PASCAL : Nouveau traité de chimie minérale, Masson & Cie, Paris (1958).
- (87) A. BEAUGER, Thèse, Dijon (1979).
- (88) A. MANGEL, J. DOSKOCIL, Silikaty, (1969), 13, 13.
- (89) I.N. BELYAER : J. Appl. Chem. USSR, (1953), 26, 599.
- (90) G.V. BOIS, E.I. GINDIN, V.I. ZHUKOVSKII, I.P. MIKHAILOVA, N.A. MIKHAILOVA, V.G. PROKHAVATILOV : Akad. Nauk SSSR, Neorg Mater (1974), 10, 658.
- (91) T. NAKAYAMA, T. SASAKI : Bull. Chem. Soc. Japan, (1963), 36, 569.
- (92) D.E. RASE, R. ROY : J. Amer. Ceram. Soc., (1955), 38, 102.
- (93) G.H. JONKER, W. KWESTROO : J. Amer. Ceram. Soc., (1958), 41, 390.
- (94) I. BARIN, O. KNACKE : Thermochemical properties of inorganic substances, Springer, Berlin (1973).
- (95) T. KUBO, K. SHINRIKI : J. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. Sect., (1952), 55, 49.
- (96) R.N. BLUMENTHAL, S.A. LONG : J. Amer. Ceram. Soc., (1971), 54, 515.
- (97) S.A. LONG, R.N. BLUMENTHAL : J. Amer. Ceram. Soc., (1971), 54, 11.
- (98) N.G. EROR, D.M. SMYTH : Amer. Ceram. Soc. Bull., (1968), 47, 354.
- (99) K. DENBIGH : The principles of chemical equilibrium, Cambridge University Press (1968).
- (100) R. BARDEL, Thèse, Grenoble (1978).
- (101) G. THOMAS, Thèse, Grenoble (1972).

- (102) P. VAN RYSSELBERGHE : Thermodynamics of irreversible processes, Herrmann, Paris (1962).
- (103) M.D. EARLE, Phys. Rev., (1942), 61, 56.
- (104) T. HURLEN : Acta Chem. Scand., (1953), 13, 365.
- (105) P. KOFSTAD : J. Phys. Chem. Solids, (1962), 23, 1579.
- (106) F.A. GRANT : Rev. Modern. Phys., (1959), 31, 646.
- (107) K. HAUFFE, H. GRÜNEWALD, R. TRÄNCKLER-GREESE : Z. Elektrochem., (1952), 56, 937.
- (108) J.M. HERRMANN, P. VERGNON, S.J. TEICHNER : Bull. Soc. Chim., (1972), 3034.
- (109) K.S. FORLAND, Tionde Nordiske Kemistmötet, Stockholm, (1959).
- (110) G.J. CONGER, H.U. ANDERSON : J. Amer. Ceram. Soc., (1972), 539.
- (111) E.K. WEISE, I.A. LESK : J. Chem. Phys., (1953), 21, 801.
- (112) S. IKEGAMI, I. LIEDA : J. Phys. Soc. Jap., (1964), 19, 159.
- (113) M. BODENSTEIN : Z. Phys. Chem., (1913), 85, 329.
- (114) G. BROUWER : Philips Research Repts, (1954), 9, 366.

LISTE DE NOS PRINCIPAUX TRAVAUX SUR LE SUJET

PUBLICATIONS :

- "Diffusion dans un réseau cristallin imparfait" (en coll. avec G. THOMAS)
J. Chim. Phys., 1977, 74, 545.
- "Etude des réactions solide-solide : Mécanisme de réaction entre un carbonate et un oxyde" (en coll. avec G. THOMAS)
J. Chim. Phys., 1978, 75, 1084.
- "Solid Solid Reactions : I Experimental study of barium metatitanate synthesis" (en coll. avec M. SOUSTELLE et G. THOMAS)
Oxidation of Metals, 1979, 13, 77.
- "Solid Solid Reactions : II Mechanism of barium metatitanate synthesis" (en coll. avec M. SOUSTELLE et G. THOMAS)
Oxidation of Metals, 1979, 13, 89.
- "Influence du mode de préparation d'un mélange de poudres sur une réaction solide-solide" (en coll. avec G. THOMAS)
J. Therm. Anal. (sous presse).

COMMUNICATIONS :

- "Influence de l'atmosphère gazeuse sur la cinétique de la réaction de formation du trioxotitanate de baryum" (en coll. avec G. THOMAS, M. SOUSTELLE)
Journée de la Société de Chimie Physique, Limoges, 20 Mars 1975.
- "Incidence des imperfections de réseau sur les lois classiques de diffusion" (en coll. avec G. THOMAS)
Journées de la Société de Chimie Physique, Rennes, 22 Mars 1977.
- "Influence sur une réaction solide-solide de la préparation et de la composition du mélange pulvérulent des deux réactants" (en coll. avec G. THOMAS)
Colloque franco-polonais, Dijon, Septembre 1978.
- "Modèles conduisant à l'évaluation du nombre de contacts intergranulaires dans une réaction solide-solide" (en coll. avec G. THOMAS)
Journées de la Société de Chimie Physique, Orsay, 28 Mars 1979.

AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 5 de l'arrêté du 16 Avril 1974

VU les rapports de M. M. BILLY.....

M. G. THOMAS.....

M.^{me} G. WATIELLE-MARION.....

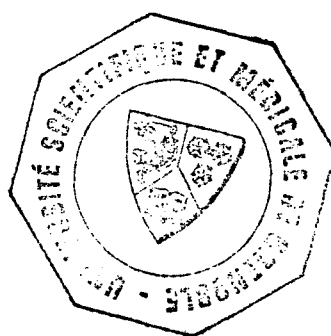
M.

M. .COURNIL.....Michel..... est autorisé
à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du grade de
DOCTEUR D'ETAT ES SCIENCES.

Fait à GRENOBLE, le 18 AVR. 1980

Le Président de l'U.S.M.G.

Alain Cau



Le Président de l'I.N.P.G.

[Signature]

